Numéro d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

par

M. Patrice LEFEBURE

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse : Contribution à l'étude des collisions entre particules lourdes à basse énergie - Courbes de potentiel Semi-Diabatiques - Application au système $(He_2)^+$

Soutenue le 24 SEP. 1975 1975 devant la Commission d'examen

M. C. MAGNAN	Président
M. J. UEBERSFELD	Examinateurs
M. R. LEFEBVRE	
M. M. BARAT	
M. J. BAUDON	
M. J. REINHARDT	

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)

par

M. Patrice LEFEBVRE

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse : Contribution à l'étude des collisions entre particules lourdes à basse énergie - Courbes de potentiel Semi-Diabatiques - Application au système (Ne2)

Soutenue le 1975 devant la Commission d'examen

M. C. MAGNAN	Président
M. J. UEBERSFELD	Examinateurs
M. R. LEFEBVRE	
M. M. BARAT	
M. J. BAUDON	
M. J. REINHARDT	

Numéro d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

par

M. Patrice LEFEBURE

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse : Contribution à l'étude des collisions entre particules lourdes à basse énergie - Courbes de potentiel Semi-Diabatiques - Application au système $(He_2)^+$

Soutenue le 1975 devant la Commission d'examen

M. C. MAGNAN	Président
M. J. UEBERSFELD	Examinateurs
M. R. LEFEBVRE	
M. M. BARAT	
M. J. BAUDON	
M. J. REINHARDT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

		Pages
REMERCIEMENTS		
INTRODUCTION		1. / 8.
CHAPITRE I.	Probabilité de transition entre deux états électroniques présentant un pseudo-croisement, ou un croisement, de leurs courbes de potentiel.	9. / 33.
§ I.	Calcul de P_{12} dans le cadre de la théorie des perturbations	9. /13.
§ II.	Formule de Landau-Zener.	14. /26.
§ III.	S.E.D et S.E.T inélastiques dans une approximation à deux états .	27. /31.
Bibliographie		32. /33.
CHAPITRE II.	Oscillations des S.E.T d'excitation par collision à faible vitesse ; modèle de ROSENTHAL , calculs de Bobashev .	34. / 55.
§ I.	Importance des potentiels de la quasi-molécule formée au cours de la collision	34. /44.
§ II.	Oscillations en fonction de l'énergie de collision , et en opposition de phase , des S.E.T d'excitation de deux niveaux voisins en énergie	45. /53.
Bibliographie		54. /55.
CHAPITRE III.	Interprètation des résultats expérimentaux concernant les S.E.T des réactions : $H_e^+(1s)+H_e(1s^2)$ $H_e^+(1s) + H_e(1sn\ell)$	56. / 81.
§ I.	Oscillations des niveaux 3^3S et 3^1S	58. /59.
§ II.	Oscillations des niveaux 4^3S et 4^1S	60. /66.
§ III.	Estimation des couplages $V_{ij}(R_c)$ aux croisements externes	67. /68.
§ IV.	Oscillations des niveaux 4^3S , 4^1S , 3^3P à haute énergie	69. /74.
§ V.	Polarisation du rayonnement de désexcitation des niveaux $H_e(\ ^{2S+1}P$, D , ...)	74. /78.
§ VI.	Divers processus possibles quand l'atome d'hélium est initialement dans un état métastable : Collisions $H_e^+(1s) + H_e(1s2s)$	79. /81.
CONCLUSION		82. / 84.
ANNEXE A.		A.1 / A.23.
§ I.	Expression du hamiltonien dans le système du centre de masse	A.1 /A.3
§ II.	Recherche des états d'ordre "zéro" les plus appropriés , selon T_n , pour développer $\Psi(\vec{r_i}, \vec{R})$	A.4 /A.22.
Bibliographie		A.23
ANNEXE B.	Méthode de construction des courbes de potentiel , diabatiques , des états excités . Application aux états de H_{e2}^+ se dissociant vers $H_e^+(1s) + H_e(1sn\ell)$	B.1 / B.39.
§ I.	Modèle des orbitales moléculaires (O.M)	
– I.1	Diagramme de corrélation et courbes de potentiel de H_2^+ .	B.1 /B.5
– I.2	Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires d'un système multiélectronique. Cas des systèmes symétriques	B.6 /B.9
– I.3	Etats moléculaires de H_{e2}^+ associés à une configuration donnée.	B.9 /B.12
– I.4	Lien entre les états des atomes séparés et les états moléculaires à grand R ; Lien entre les états de l'atome-uni(B_e^+) et les états moléculaires .	B.13/B.20.
§ II.	Construction des états moléculaires "SEMI-DIABATIQUES" de H_{e2}^+	

— II.1 Correspondance entre états atomiques à l'infini et configurations moléculaires. B.21 /B.33.
— II.2 Le modèle "semi-diabatique" . B.34 /B.39.

- - - - - - -

R E M E R C I E M E N T S .

Au terme de ce travail , je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur C.MAGNAN qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et accepter le patronage scientifique de cette thèse .

Je remercie vivement MM. les Professeurs J. UEBERSFELD et R. LEFEBVRE qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur M. BARAT , Maître de Recherche au C.N.R.S , et Monsieur J. BAUDON , Maître de Conférence à l'Université Paris-Nord , de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail et pour m'avoir fourni un certain nombre de résultats expérimentaux avant publication .

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J. REINHARDT , Maître-Assistant à Paris-VI , pour les encouragements constants qu'il m'a prodigués .

Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe des "IONS" du L.P.O.C , MM. R. BARTOLO , J.P. GROUARD , Mme E. MERCIER , Mr J.L MONTMAGNON , pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer .

Mes remerciements vont enfin à Mmes BARDEAUX et GARNIER qui se sont chargées de la reproduction de ce mémoire avec compétence et rapidité .

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548117_0003

INTRODUCTION

L'objet de la physique expérimentale des collisions est la détermination des sections efficaces des processus élastiques et inélastiques pour différentes valeurs de l'énergie cinétique de collision et de l'angle final de diffusion. Rappelons la définition d'une section efficace.

Soit Φ le nombre de particules incidentes traversant un plan perpendiculaire à la direction de propagation dans l'unité de temps, $J = \frac{\Phi}{S}$ le flux normalisé et N le nombre de particules cibles supposées au repos dans le laboratoire; N' leur densité. Pour un volume de collision L.S, $N = N'.(L.S)$ où L est la longueur de collision.

Soit dN le nombre de particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ par seconde, on appelle section efficace différentielle (S.E.D. en abrégé) la quantité:

$$\sigma(\Omega) = \frac{1}{J.N} \cdot \frac{dN}{d\Omega}$$

dont la dimension est celle d'une surface.

L'intégration sur les angles fournit la section efficace totale (S.E.T.). Plus précisément, dès que les partenaires de la collision sont des particules complexes (douées de structures internes) il devient nécessaire de préciser leurs états internes initiaux et finaux. Pour un état initial donné "o", dN sera une somme de termes dN_{of}, f caractérisant un état final donné.

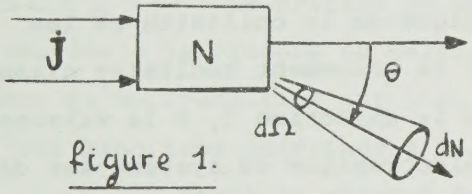


figure 1.

Considérons la collision d'un ion A^+ sur un atome B. On distingue:

- les collisions élastiques: $A_o^+ + B_o \longrightarrow A_o^+ + B_o$
- si A ≡ B, l'échange de charge résonnant: $\overline{A_o^+} + A_o \longrightarrow \overline{A_o} + A_o^+$
- si A ≠ B, l'échange de charge non résonnant: $A_o^+ + B_o \longrightarrow A_f + B_f^+$ (inélastique quelque soit f)
- les collisions inélastiques: $A_o^+ + \overline{B_o} \longrightarrow A_f^+ + \overline{B_f}$, ou $A_f + \overline{B_f^+}$, (A peut être identique à B)
- l'ionisation: $A_o^+ + B_o \longrightarrow A^{n+} + B^{m+} + (m + n - 1)\, e$

Jusqu'à ces dernières années, les collisions atomiques ont été principalement étudiées dans des gammes d'énergie cinétique de collision élevées, allant de quelques KeV à quelques centaines de KeV et la théorie a eu pour but de calculer les S.E.T. à partir de potentiels d'interaction connus ou postulés. L'étude de la collision $H^+ + H_e\,(1^1S) \longrightarrow H^+ + H_e\,(n^1,^3L)$ dans la gamme d'énergie 10 KeV - 50 KeV, les S.E.T. d'excitation étant déduites du rayonnement émis par les atomes d'hélium excités à la suite de la collision, entre dans ce cadre.

En contraste avec les phénomènes élastiques ou résonnants (échange de charge symétrique), réactions caractérisées par le fait qu'elles n'ont pas de seuil, les

.../...

sections efficaces totales des processus inélastiques, tracées en fonction de la vitesse (ou de l'énergie de collision E), présentent de façon caractéristique, au fur et à mesure que la vitesse croît, une montée rapide vers un large maximum ayant lieu pour une certaine vitesse v_M suivie d'une décroissance lente, en $\frac{\text{Log } E}{E}$ ou en $\frac{1}{E}$ selon que l'état final $H_e(n^1L)$ étudié est relié au niveau initial (1^1S) par une transition optiquement (dipolairement) permise ou interdite. A partir de la description théorique (approximation de Born, version du paramètre d'impact de cette approximation et méthode de l'onde distordue: cf annexe A § B, 2e) d'un tel comportement des S.E.T., il est possible de mettre en évidence un paramètre important dont dépendent les S.E.T. des processus inélastiques: le paramètre de Massey.

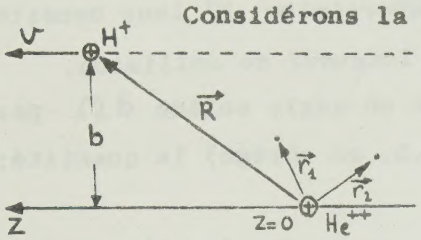


figure 2.

Considérons la collision $H^+ + H_e$ pour laquelle le potentiel s'écrit $V+U$ où (fig 2): $V(\vec{r_1},\vec{r_2}) = \frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|} - \frac{2e^2}{r1} - \frac{2e^2}{r_2}$ (potentiel de l'atome H_e isolé), et où: $U(\vec{R},\vec{r_1},\vec{r_2}) = \frac{2e^2}{R} - \frac{e^2}{|\vec{R}-\vec{r_1}|} - \frac{e^2}{|\vec{R}-\vec{r_2}|}$ (interaction de H^+ avec H_e).

L'approximation de Born est un traitement de perturbation, la perturbation étant U. La version du paramètre d'impact de cette approximation, reposant sur le fait que l'énergie cinétique est très supérieure à l'énergie d'excitation ΔE de H_e ($\Delta E \sim 20$eV), est une description semi-classique de la collision où les mouvements électroniques sont décrits quantiquement et le mouvement nucléaire classiquement, mouvement supposé rectiligne et uniforme dans la direction Z, à la vitesse v et avec le paramètre d'impact b. La fonction d'onde électronique du système est développée sur la base constituée par les fonctions propres de l'hélium $\Psi_K(\vec{r_1},\vec{r_2})$ solutions de:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{r_1} + \nabla^2_{r_2}\right) + V(\vec{r_1},\vec{r_2}) \right\} \Psi_K(\vec{r_1},\vec{r_2}) = E_K \Psi_K(\vec{r_1},\vec{r_2}) \qquad (1)$$

L'équation de Schrodinger dépendant du temps, avec:

$$\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2},\vec{R},t) = \sum_K a_{oK}(\vec{R},t)\, \Psi_K(\vec{r_1},\vec{r_2})\, e^{-i\frac{E_K t}{\hbar}} \qquad (2)$$

s'écrit:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2_{r_1} + \nabla^2_{r_2}\right) + V + U \right\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \qquad (3)$$

A l'aide de (1), (2), et (3), on obtient le système d'équations couplées:

$$i\hbar \frac{d a_{of}(\vec{R},t)}{dt} = \sum_K a_{oK}(\vec{R},t)\, U_{fK}(\vec{R})\, \exp\left\{ -i\frac{\Delta E_{Kf}\, t}{\hbar} \right\} ; \; a_{oK}(-\infty) = \delta_{oK} \qquad (4)$$

où

$$\begin{cases} U_{fK}(\vec{R}) = \int \Psi_f^*(\vec{r_1},\vec{r_2})\, U(\vec{R},\vec{r_1},\vec{r_2})\, \Psi_K(\vec{r_1},\vec{r_2}) \cdot d\vec{r_1} \cdot d\vec{r_2} \\ \Delta E_{Kf} = E_K - E_f \end{cases} \qquad (5)$$

$a_{oK}(+\infty)$ représente l'amplitude de probabilité de transition de Ψ_o à Ψ_K en fin de collision pour le paramètre d'impact b, probabilité supposée petite pour que l'on puisse appliquer la thèoriedes perturbations au système (4). A l'ordre 1 (en U), on obtient:

.../...

$$i\hbar \frac{da_{of}}{dt} = U_{fo}(\vec{R})\, e^{-i\frac{\Delta E_{of}\cdot t}{\hbar}} \quad , \quad a_{oo} \neq 1 \quad \forall t \text{ ou } \forall R$$

intégrant sur t, avec $Z = Vt$, on a :

$$(6)\quad a_{of}(b,\infty) = -\frac{i}{\hbar V}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{fo}(\vec{R})\, e^{-i\frac{\Delta E_{of}\cdot Z}{\hbar V}}\, .\, dz \Rightarrow \sigma_{of}(E) = 2\pi\int_0^{\infty} |a_{of}(b,\infty)|^2 b\, db \quad (7)$$

Soit λ la portée du potentiel, région de R où $U_{fo}(\vec{R})$ est différent de O. L'exposant de l'exponentielle dans (6) s'écrit : $\frac{\Delta E_{of}\cdot\lambda}{\hbar V}\cdot\frac{Z}{\lambda}$

A basse énergie, l'exponentielle oscille rapidement quand z varie de O à λ, annulant ainsi l'intégrale de (6), d'où la chute rapide de $\sigma_{of}(E)$ quand E décroit .
A haute énergie, l'exponentielle tend vers 1 et $a_{of}(\rho,\infty)$ devient pour l'essentiel proportionnel à $1/v$ d'où σ_{of} proportionnel à $1/E$.
Entre ces deux cas limites , on prévoit donc l'existence d'un maximum de la S.E.T, maximum atteint pour une vitesse V_M telle que :

$$\gamma = \frac{\Delta E_{of}\cdot\lambda}{\hbar V_M} \sim 1 \qquad (8)$$

Un processus inélastique n'aura lieu avec une probabilité appréciable que pour $\gamma \leqslant 1$. Le paramètre γ est égal au produit d'une fréquence caractéristique de la transition ($\omega = \frac{\Delta E_{of}}{\hbar}$) par un temps $\tau_c = \frac{\lambda}{V}$ qui peut être considéré comme le temps de collision. Ce temps de collision équivaut à l'intervalle de temps séparant deux mesures de l'état électronique. Si à t = o, l'énergie électronique est E_1, à $t = \tau_c$, l'incertitude sera $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar V}{\lambda}$. Le critère de Massey ($\gamma \leqslant 1$)exprime donc que l'incertitude en énergie associée à la vitesse de collision doit être supérieure à l'écart des niveaux ΔE_{of} pour qu'une transition ait lieu avec une probabilité notable (comme alors $|a_{of}|^2$ n'est plus très inférieur à 1, la théorie des perturbations ne s'appliquera plus).

Ainsi la plupart des processus inélastiques, compte tenu des valeurs élevées de ΔE_{of} ($\geqslant 20$ eV pour H_e), ne devraient avoir lieu que dans la gamme d'énergie des KeV. Pour $H^+ + H_e$, σ_{max} correspond à 20 KeV, pour $H_e^+ + H_e$ à 80 KeV, la section efficace devant rapidement s'annuler quand E décroit en dessous de sa valeur au maximum. (λ = 3 à 7 Å d'après Hasted .)

Or, de nouvelles méthodes expérimentales (apparition de multiplicateurs de particules à hautes performances) ont stimulé l'étude des collisions à basse énergie (d'une fraction d'eV à quelques KeV) et des expériences récentes sur le système $H_e^+ + H_e$ (1^1S) (Dvoretsky-Novick 1967) ont montré que les processus d'excitation ont, en règle générale, des S.E.T. relativement importantes ($\sim \frac{1}{4}\sigma_{max}$) à des énergies beaucoup plus basses que celles prédites par le critère de Massey (8), énergies E qui sont souvent très proches des seuils ΔE_{of} des processus en question (quelques eV).

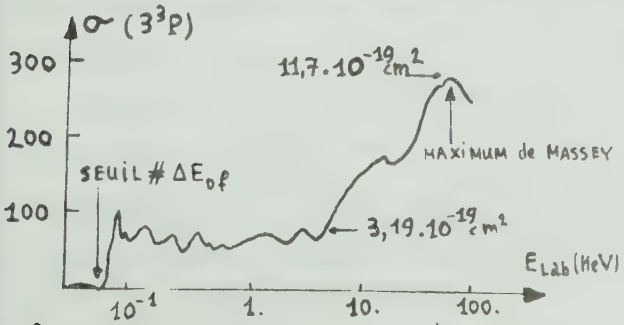


figure 3. un exemple de S.E.T (d'après Dvoretsky-Novick)

La raison de cette contradiction apparente vient de ce que, à basse vitesse comme on le verra, les transitions ont lieu sur des intervalles de distances internucléaires très étroits (transitions "localisées"), intervalles où les niveaux d'éner-

.../...

gie électronique sont très proches. Le critère adiabatique (8) n'est pas faux (le maximum de Born existe bel et bien), mais c'est la définition des quantités intervenant dans γ qu'il faut revoir quand on travaille à basse énergie, γ ayant été défini à partir de (6), c'est à dire d'une approximation à deux états, avec des états non perturbés atomiques (donc indépendants de R).

Quand on parle de "basse énergie", on entend des énergies cinétiques de collision telles que la vitesse du mouvement relatif des noyaux soit très inférieure à la vitesse des mouvements électroniques: ceci est vrai pour des énergies allant jusqu'à quelques KeV pour la collision $H_e^+ + H_e$ étant donné le faible rapport $\frac{m_e}{M_{He}} \sim \frac{1}{8.10^3}$ Dès lors on peut imaginer qu'au cours de la collision, il y a formation d'un complexe moléculaire $(AB)^+$: le mouvement électronique s'adaptant à la position instantanée des noyaux, on peut calculer l'énergie électronique comme étant l'énergie du système d'électrons pour R donné ("approximation des noyaux fixes") et ainsi définir, en faisant varier le paramètre R, des courbes d'énergie potentielle qui dicteront le mouvement nucléaire.

On peut associer au mouvement nucléaire (dans le système du centre de masse; cf annexe A) un point représentatif de masse $\mu = \frac{M_A . M_B}{M_A + M_B}$ se déplaçant sur une courbe de potentiel et ainsi "visualiser" le déroulement de la collision.

A différents états atomiques, pour $R = \infty$, correspondent différentes courbes de potentiel. Si deux courbes de potentiel viennent à se croiser en $R = R_x$ on conçoit que le point représentatif aura un maximum de probabilité de changer de courbe en R_x , point où la transition pourrait avoir lieu de façon classique. Si alors ces deux courbes de potentiels se dissocient en des atomes dans des états différents, on aura en fin de collision un état final différent de l'état initial: la collision est inélastique.

L'étude théorique des collisions à basse énergie se fera donc en appliquant des méthodes issues de la physique moléculaire, c.a.d en développant la fonction d'onde du système, non plus sur les états atomiques (cf (2)), mais sur les états électroniques moléculaires du système (AB^+), les transitions entre ces états ayant lieu en des points R où les courbes d'énergie potentielle sont très voisines (pseudo-croisement) ou dégénérées, l'opérateur induisant les transitions étant la partie de l'Hamiltonien total négligée dans le calcul des états électroniques et des énergies propres correspondantes (courbes de potentiel).

En physique moléculaire, les états électroniques sont en général des états adiabatiques, états exacts de l'Hamiltonien total pour des noyaux fixés (énergie cinétique nucléaire nulle), caractérisés par des propriétés de symétrie bien définies. Alors, le théorème de Wigner Von-Naumann, indique que le croisement des niveaux d'énergie associés à 2 états de même symétrie est interdit, d'où l'existence de croisement "évités" ou pseudo-croisement; les transitions auront alors lieu sous l'influence du mouvement nucléaire radial (opérateur symétrique). Si la symétrie des états est dif-

.../...

férente, il y a croisement des niveaux et il n'y aura transition que si l'on trouve un opérateur capable d'avoir des éléments matriciels non nuls entre les 2 états; si par exemple, les états diffèrent par leur symétrie dans une rotation autour de l'axe internucléaire, il y aura couplage par le mouvement nucléaire de rotation. Ainsi le couplage entre états adiabatiques est induit par le mouvement nucléaire; on parle de couplages non-adiabatiques. Pour pouvoir appliquer une théorie des perturbations, ces couplages doivent rester faibles, y compris au point de pseudo-croisement ou de croisement, condition de plus en plus difficilement remplie quand l'énergie de collision augmente; on est alors amené à remplacer les états adiabatiques par des états non-adiabatiques (non solutions de Hel) couplés par les éléments matriciels non-diagonaux de Hel: couplages adiabatiques, et par le mouvement nucléaire. Ces états non-adiabatiques ayant la possibilité de se croiser, l'action des opérateurs de mouvement nucléaire radial sur ces états sera fortement minimisée. En particulier F.T. Smith (1969) définit des états diabatiques (non-adiabatiques) qui ont la propriété d'annuler $\langle \Psi_j^d \mid \frac{\partial}{\partial R} \mid \Psi_i^d \rangle \quad \forall\, i,j,R$ et qui de plus ont des propriétés de dissociation correctes, comme les états adiabatiques.

Le problème général de définition des états électroniques de base, et de leurs couplages est traité dans l'annexe A (§ 3,4). Le mouvement nucléaire y est traité quantiquement (représenté par une fonction d'onde), ce qui permet de cataloguer tous les types de couplage. Pour l'étude du système particulier He_2^+, le mouvement nucléaire est traité classiquement (représenté par une trajectoire R = f(t) (chapitres I. , II , III) ce qui élimine un certain nombre de couplages mis en évidence par le traitement quantique mais que l'on peut supposer négligeables en première analyse. La méthode de construction des états moléculaires de He_2^+ (méthode généralisable à d'autres systèmes, symétriques ou non) est donnée dans l'annexe B. Les courbes obtenues sont utilisées au chapitre III.

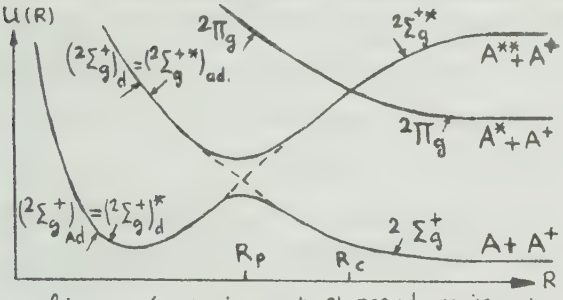


figure 4. croisement et pseudo-croisement des courbes de potentiel moléculaires.

Une fois connues les courbes d'énergie potentielle et les opérateurs qui couplent les états correspondants, il faut calculer les probabilités de transition au cours de la collision et les sections efficaces. Un processus de collision inélastique global $(He(nL) \longrightarrow He(n'L'))$ étant, à basse énergie, dû à un couplage (ou des couplages) très localisé entre états moléculaires, il suffit pour obtenir la matrice de diffusion de résoudre le problème des transitions non-adiabatiques dans ces régions étroites et (en principe) bien séparées les unes des autres, puis de relier les solutions $a_{i,j}(R,t)$ issues de ces régions avec les solutions quasi-classiques ($|a_{ij}|$ = constante) sur les courbes diabatiques et adiabatiques confondues hors de ces régions étroites. C'est précisement cette circonstance (localisation des transitions) qui permet dans de nombreux cas d'éviter d'avoir à résoudre le problème de la diffusion à N canaux: le problème à

..../...

N canaux est ramené à une suite de problèmes à deux canaux (il se peut qu'en certains points R particuliers et à certaines énergies, plus de deux canaux soient couplés, ce qui, dans une théorie des perturbations au deuxième ordre par exemple, permet d'expliquer grâce à un 3e état intermédiaire $|i\rangle$, l'existence de transitions $|o\rangle \longrightarrow |f\rangle$ généralement supposées interdites: transitions $\sigma_g(\sigma_u)^2 \rightarrow \sigma_g^2\,\pi_g$ (cf chap.III).

La tâche de la théorie est d'interpréter les structures complexes des sections efficaces observées expérimentalement (cf figure 3) et d'obtenir les caractéristiques quantitatives des potentiels d'interaction des particules à partir des données expérimentales relatives à la diffusion. Les niveaux d'énergie potentielle d'une paire de particules en collision, les couplages entre deux (ou plus) de ces niveaux, peuvent s'obtenir de deux façons:

La première est un calcul non-empirique (Ab initio) des propriétés des états moléculaires électroniques en fonction des distances internucléaires. On résoud ensuite le problème des collisions proprement dit (calcul des sections efficaces) en vue de comparer les sections efficaces prédites et observées, comparaison qui permet de tester la validité des calculs ab-initio . Ces calculs sont laborieux et chers et chaque fois que l'on change de paire de particules , on a un problème entièrement nouveau.

La seconde consiste à développer des principes généraux et à utiliser les modèles les plus courants pour les types caractéristiques d'interaction. A partir de ces modèles, on peut interpréter les données expérimentales et déduire de ces données les paramètres spécifiques des interactions atomiques (la position d'un point de croisement Rx, le potentiel V(Rx), l'interaction $V_{ij}(R_x)$ par exemple).

Au chapitre I: La probabilité de transition entre deux niveaux d'énergie potentielle linéaires (modèle de Landau-Zener) est calculée sous forme analytique.

a) Dans le cadre de la théorie des perturbations, avec et sans l'hypothèse "vitesse nucléaire constante dans la zone de transition". Certains résultats ainsi obtenus sont utiles pour l'étude des sections efficaces au voisinage du seuil (où les probabilités de transition sont petites).

b) A l'aide de la méthode de Zener qui conduit au module des amplitudes de transition. Le déphasage produit lors de la transition est également calculé et recoupe les résultats issus de calculs compliqués de Thorson. Un critère de Massey plus adapté aux collisions à basse énergie est défini. Les résultats obtenus sont appliqués au calcul de la probabilité de transition P_{12} lors d'un double passage ("à l'aller" et "au retour") par le point de croisement. Ces probabilités ont un comportement oscillatoire (en b et en E; rappelons que si l'angle Θ est l'angle de diffusion, $\tau = \phi(b) = E.\Theta$).

A partir de P_{12}, on obtient la section efficace par intégration sur le paramètre d'impact b. Cette section est en général non oscillante. On cite une cause possible d'oscillations dans la S.E.T. (qui ne s'appliquera pas au système He_2^+): l'existence d'un extremum dans la différence des deux énergies potentielles pour une valeur R_o telle que $R_o < R_{croisement}$ (Olson).

.../...

Au chapitre II: Le modèle de Rosenthal-Bobashev, qui explique partiellement l'existence des oscillations dans les S.E.T. expérimentales, est décrit: le canal d'entrée peuple par deux croisements R_1,R_2 à courte distance internucléaire deux canaux inélastiques qui, à leur tour, interfèrent entre eux en un troisième croisement R_3 (grand) lors de leur séparation (figure 5). Les expressions finales des sections efficaces diffèrent de celles de Bobashev par des détails mais pas sur le fond. L'existence dans la S.E.D. de termes oscillants en E, indépendants du paramètre d'impact b, termes qui ne sont donc pas moyennés lors de l'intégration sur b, entraîne l'existence d'oscillations dans la S.E.T..

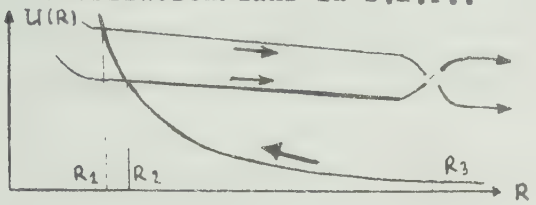


figure 5. Modèle de Rosenthal

Au chapitre III: Une analyse plus approfondie des résultats expérimentaux de Dvoretsky-Novik montre que si le modèle de Rosenthal est correct en ce qui concerne l'influence d'un croisement à grande distance internucléaire, il est insuffisant pour décrire les oscillations tout le long de la gamme d'énergie utilisée (quelques eV à 10 KeV). On montre que, pour un niveau final donné, plusieurs chemins sont possibles qui mettent en jeu différents croisements externes dont l'aptitude à coupler les états dépend de l'énergie de collision. Par suite, il existe différents systèmes d'oscillations, de périodes différentes, qui prédominent selon la plage d'énergie étudiée, les différentes plages ayant entre elles des zones de recouvrement. (Figure 6)

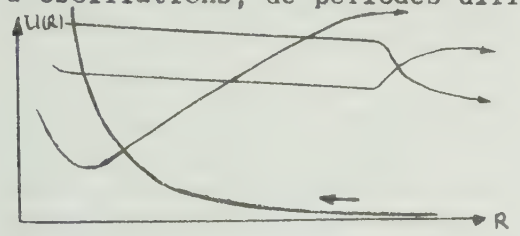


figure 6

Enfin, les oscillations "hautes-énergies" (> 1KeV) du niveau $He(4^3S)$ ne peuvent pas s'interpréter dans le cadre de la théorie de Bobashev-Rosenthal.

Un modèle susceptible d'expliquer les résultats (à venir ...) concernant la collision $He^+ + He$ $(2^1S,2^3S)$ est présenté. Il suppose l'existence d'un canal de peuplement des états excités différent de celui qu'on pourrait attendre d'après les diagrammes de corrélation de Lichten. L'existence de ce canal est soutenue par les courbes de potentiel présentées à l'annexe B. Ce modèle permet de prévoir que les oscillations attendues dans les S.E.T. d'excitation des niveaux $He(3^3S,3^1S,4^3S,4^1S,...)$ auront des caractéristiques (période, amplitude de l'oscillation, seuils, etc...) différentes de celles obtenues par Dvoretsky-Novick pour les mêmes niveaux mais en partant d'un canal d'entrée différent.

Mais , en ce qui concerne l'ordre de grandeur de ces S.E.T , et contrairement à ce que l'on pouvait attendre par comparaison avec les collisions $H_e(1^1S) + H_e(2^3S)$ dont les S.E.T sont d'un ou deux ordres de grandeur supérieures aux S.E.T des collisions $H_e(1^1S)+H_e(1^1S)$ vers 500eV C.M , quand on travaille à basse énergie un canal d'entrée avec un état métastable conduit à des S.E.T de réexcitation plus faibles que celles obtenues en partant du canal fondamental. En effet, la population du canal métastable "usuel"(celui qui croise l'état fondamental ou si l'on préfère celui de Lichten) ne peut aboutir aux autres canaux excités qu'après avoir été au

préalable transférée sur l'état diabatique fondamental ; quant au nouveau canal métastable initial, celui qui diabatiquement croiserait tous les états excités d'une manière analogue au fondamental, ses premiers pseudo-croisements ont un comportement assez "adiabatique"(à basse énergie le chemin suivi est adiabatique et donc l'amplitude initialement sur ce canal n'atteint pas les états excités) ; quand l'énergie sera suffisamment élevée pour que le premier croisement soit traversé diabatiquement, les croisements suivants seront eux devenus trop diabatiques pour qu'une population importante soit attendue sur les canaux de réexcitation. Enfin , indépendamment des ordres de grandeur des probabilités de transition ,la taille des S.E.T est limitée par πR_x^2 , et malheureusement les valeurs de R_x relatives à ce nouveau canal diabatique initial sont à peu près aussi faibles ($R_x < 2$ u.a) que celles relatives au canal diabatique fondamental .

PROBABILITE DE TRANSITION ENTRE DEUX ETATS ELECTRONIQUES PRESENTANT UN PSEUDO-CROISEMENT , OU UN CROISEMENT , DE LEURS COURBES De POTENTIEL .

Considérons une collision entre deux atomes , ou entre un atome et un ion . Soit $H = H_{el} + T_\nu$ où H_{el} est l'hamiltonien électronique pour des noyaux fixés et où T_ν est l'énergie cinétique nucléaire : $T_\nu = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{\ell^2}{2\mu R^2}$

ℓ étant le moment cinétique orbital nucléaire , μ la masse réduite des deux noyaux distants de R . Faisant l'hypothèse de séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires , on définit des courbes d'énergie potentielle électronique U par l'équation :

$$H_{el}\,\Psi^{el}(\vec{r},\vec{R}) = U(R)\,\Psi^{el}(\vec{r},\vec{R})$$

La masse des noyaux étant grande , leur mouvement sera quasi-classique et représenté par le mouvement d'une particule fictive de masse μ sur la courbe de potentiel $U(R)$:

$$\{T_\nu + U(R)\}\,\Psi^\nu(\vec{R}) = E\,\Psi^\nu(\vec{R})$$

où E est l'énergie totale (électronique et nucléaire) . Ce mouvement nucléaire est équivalent à un mouvement à une dimension (suivant R) dans l'énergie potentielle efficace :

$$U_J(R) = U(R) + \text{Energie Centrifuge}$$

J étant le moment angulaire total du système qui se conserve .

Si Ψ_R^ν est la fonction d'onde radiale nucléaire quasi-classique , la fonction $\chi^\nu = R\,\Psi_R^\nu$ satisfait à l'équation : $\frac{d^2}{dR^2}\chi^\nu + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - U_J(R)\right)\chi^\nu = 0$

L'hypothèse de séparabilité des mouvements électroniques et nucléaires revient à négliger dans le hamiltonien exact du système en collision et dans l'équation de Schrödinger certains termes correspondant à l'interaction du mouvement nucléaire avec le mouvement électronique . Ces termes , appelés Couplages Non Adiabatiques (Voir l'annexe A.) , provoquent des transitions entre états électroniques moléculaires se dissociant vers des états atomiques différents .

Considérons une approximation à deux états , les fonctions non perturbées étant $\Psi_1^{el}\chi_1^\nu$ et $\Psi_2^{el}\chi_2^\nu$, les énergies potentielles étant $U_{J1}(R)$, $U_{J2}(R)$, et soit $V_{12}(R) = \langle\Psi_1^{el}|\hat{V}|\Psi_2^{el}\rangle$ l'opérateur couplant les deux états électroniques . Les valeurs de R pour lesquelles la transition pourrait s'effectuer de façon classique jouent un rôle déterminant pour le calcul de la probabilité de transition . L'énergie totale se conservant ainsi que J (donc les énergies centrifuges dans les deux états sont identiques) , la transition s'effectue classiquement s'il existe un point $R = R_c$ tel que :

$$U_{J1}(R) = U_{J2}(R) \leqslant E \quad \text{soit} \quad U_1(R_c) = U_2(R_c)$$

§ I. CALCUL DANS LE CADRE DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS (V_{12} PETIT).

Considérons deux courbes de potentiel efficace $U_{J1}(R)$, $U_{J2}(R)$ se croisant en $R=R_c$; ce qui suit s'applique à priori pour des transitions entre niveaux de symétrie différente qui peuvent effectivement se croiser , les transitions étant dues au couplage spin-orbite s'il a été négligé dans H_{el} ou au couplage rotationnel (interaction entre la rotation nucléaire et le mouvement électronique entraînant des transitions $\Delta\Lambda = \pm 1$) . Par exemple si le plan de collision qui contient $\vec{R}$ est xOz , $\vec{R}$ faisant l'angle θ avec une direction fixe , le couplage rotationnel s'écrit par analogie avec une description semi-classique (Voir § II. de ce chapitre) :

$$\hat{V} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial t} = -i\hbar\frac{\partial\theta}{\partial t}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta} + \text{couplage radial} \;,\quad \frac{\partial}{\partial\theta} = -iL_y \;,\quad \frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\ell}{\mu R^2} \Rightarrow V_{12}(R) = -\frac{\ell}{\mu R^2}\langle\Psi_\Lambda^{el}|\hbar L_y|\Psi_{\Lambda\pm1}^{el}\rangle$$

$\vec{L}$ étant le moment orbital électronique , L_y sa composante normale au plan xOz . Ce qui suit s'applique aussi aux transitions entre états de même symétrie mais avec une définition différente des courbes U(R), des états Ψ^{el} et de l'opérateur $\hat{V}$ (Voir § II.). On supposera ici la probabilité de transition petite de façon à pouvoir appliquer la théorie des perturbations .

A.- Cas des hautes énergies

Nous partirons de la relation générale donnant la probabilité de transition dans le spectre continu sous l'influence d'une perturbation indépendante du temps. Si τ est un indice continu repérant les états finaux , on a :

$$dP_{\tau_0\tau} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{\tau_0\tau}|^2\,\delta(E_\tau - E_{\tau_0})\,d\tau$$

La probabilité cherchée s'écrit , en choisissant l'énergie E en tant qu'indice sur lequel on intègre :

$$P_{12} = \int \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 \, \delta(E_1 - E_2) \, dE = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_2^{\nu *} V_{12}(R) \chi_1^{\nu} \, dR \right|^2 \qquad (1)$$

Puisqae l'on a pris pour intervalle $d\tau$ l'élément dE ,la fonction d'onde finale χ_2^{ν} doit être normalisée sur la fonction δ de l'énergie. Supposant les points tournants R_1 , R_2 suffisamment éloignés du point R_c , on peut écrire les fonctions χ_1^{ν} , χ_2^{ν} sous leur forme quasi-classique :

$$\chi_i^{\nu} = \frac{C_i}{\sqrt{p_i}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_i}^{R} p_i \, dR - \frac{\pi}{4} \right)$$

p_i étant l'impulsion classique radiale dans le potentiel U_{Ji} : $p_i = \sqrt{2\mu(E - U_{Ji})} = \mu v_i$
On sait que lafonction d'onde du mouvement libre normalisée sur E s'écrit:
$\chi_E^{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar v}} e^{i p R/\hbar}$ et qu'il lui correspond une densité de courant de probabilité $v |\chi_E^{\nu}|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}$
Par suite pour déterminer le facteur C_1 de normalision de χ_1^{ν} , on mettra le cosinus sous forme de deux ondes planes se propageant en sens inverse et on choisira C_2 pour que la densité de courrant de l'une des deux ondes soit égale à $1/2\pi\hbar$. On obtient:

$$\chi_2^{\nu} = \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v_2}} \cdot \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^{R} p_2 \, dR - \frac{\pi}{4} \right) \qquad (2)$$

Pour écrire (1) , il faut que le traitement de perturbation soit possible , c.a.d que la fonction d'onde totale Ψ soit à chaque instant peu différente de $\Psi_1 = \psi_1^{el} \chi_1^{\nu}$. Ceci étant, P_{12} est petit c.a.d que l'amplitude de l'onde réfléchie sur U_{J1} est sensiblement la même que l'amplitude de l'onde incidente, d'où la forme stationnaire donnée à χ_1^{ν}. Ceci étant , la fonction d'onde initiale χ_1^{ν} sera normalisée desorte que la densité de courant dans l'onde incidente (et dans l'onde réfléchie) soit égale à l'unité (il suffit de multiplier le facteur normalisant C_2 par $\sqrt{2\pi\hbar}$) :

$$\chi_1^{\nu} = \frac{2}{\sqrt{v_1}} \cdot \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^{R} p_1 dR - \frac{\pi}{4} \right) \qquad (3)$$

Cette fonction d'onde représente la double traversée du point $R=R_c$ puisque elle se décompose en une onde plane* et une onde réfléchie . Avec la normalisation adoptée , on obtient la probabilité P_{12} de transition, sans dimensions, quand les noyaux passent deux fois par le point $R=R_c$, en remplaçant χ_1^{ν} , χ_2^{ν} par leurs expressions (3) et (2) dans(1)

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi\hbar v_1 v_2}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^{R} p_2 dR - \frac{\pi}{4} \right) \cdot \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^{R} p_1 dR - \frac{\pi}{4} \right) \cdot V_{12}(R) \, dR \right|^2$$

Le produit de cosinus peut être remplacé par les cosinus de la somme et de la différence des arguments . Le cosinus de la somme donne une contribution négligeable lors de l'intégration sur R (il annule l'intégrale par ses oscillations) . Il reste :

$$P_{12} = \frac{4}{\hbar^2} \left| \int \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^{R} p_1 dR - \frac{1}{\hbar} \int_{R_2}^{R} p_2 dR \right) \cdot \frac{V_{12}(R)}{\sqrt{v_1 v_2}} \, dR \right|^2$$

Si R s'écarte de R_c , où $p_1 = p_2$ et où $V_{12}(R)$ est important , l'intégrale converge rapidement ; on peut donc remplacer le facteur $V_{12}(R)/\sqrt{v_1 v_2}$ par sa valeur au point $R=R_c$ et développer l'argument du cosinus en puissances de x : $x = R - R_c$, puis intégrer de $x = -\infty$ à $x = +\infty$:

$$\int_{R_1}^{R} p_1 dR - \int_{R_2}^{R} p_2 dR = \left[\int_{R_1}^{R_c} p_1 dR - \int_{R_2}^{R_c} p_2 dR \right] + \frac{x^2}{2} \left[\frac{dp_1}{dR} - \frac{dp_2}{dR} \right]_{R=R_c}$$

De plus : $E = \frac{p_1^2}{2\mu} + U_{j1} = \frac{p_2^2}{2\mu} + U_{j2} \Rightarrow \left[v_1 \frac{dp_1}{dR} - v_1 \frac{dp_2}{dR} \right]_{R_c} = F_1 - F_2$ où $F_i = \left(-\frac{dU_i}{dR} \right)_{R_c}$.

Posant : $v_1(R_c) = v_2(R_c) = v(R_c)$ et $\varphi = \left(\int_{R_1}^{R_c} p_1 dR - \int_{R_2}^{R_c} p_2 dR \right) \cdot \frac{1}{\hbar}$

on obtient : $P_{12} = \frac{4}{\hbar^2} \left| \frac{V_{12}(R_c)}{v(R_c)} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(\varphi + \frac{F_1 - F_2}{2\hbar v(R_c)} x^2 \right) dx \right|^2$

or : $\int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\alpha + \beta x^2) \, dx = \sqrt{\frac{\pi}{|\beta|}} \cdot \cos\left(\alpha \pm \frac{\pi}{4} \right)$; $\pm$ selon $\beta \gtrless 0$

Ainsi :

$$\boxed{P_{12} = \frac{8\pi V_{12}^2(R_c)}{\hbar v(R_c) |F_2 - F_1|} \cos^2\left(\varphi \pm \frac{\pi}{4} \right) \quad , \quad \varphi = \frac{1}{\hbar} \left(\int_{R_1}^{R_c} p_1 dR - \int_{R_2}^{R_c} p_2 dR \right)} \qquad (4)$$

* incidente

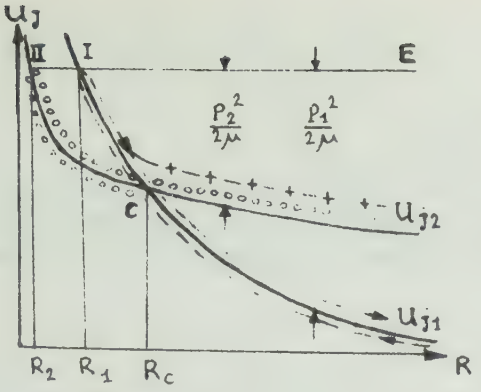


FIGURE I.1 .

Ainsi P_{I2} oscille avec φ qui dépend de E et ℓ par R_1 , R_2 et p_i . La figure I.1 montre les deux chemins possibles qui conduisent à l'état final excité dans une représentation semi-classique de la collision ($R = f(t)$). A cette différence de parcours correspond un déphasage des deux ondes, et donc un phénomène d'interférence, représenté dans (4) par $\varphi = \varphi(E, \ell)$: φ représente la différence des actions le long des deux chemins (CIC) et (CIIC). Nous n'avons pas représenté sur la figure l'onde subissant des transitions à "l'aller" et au "retour" , processus appelé Back-Coupling qui est négligé dans une théorie des perturbations au premier ordre ; ceci rend évidemment caduque la relation (4) chaque fois que P_{I2} devient important .

Aux hautes énergies , la phase φ est grande et rapidement variable . On peut donc moyenner la relation (4) sur un petit intervalle d'énergie ce qui conduit à remplacer le cosinus carré par sa valeur moyenne $1/2$, soit :

$$P_{12} = \frac{4\pi V_{12}^2(R_c)}{\hbar\, v(R_c)\,|F_2 - F_1|} \qquad \text{(LANDAU. 1932 .)} \qquad (5)$$

Prenant pour origine des énergies $U_1(+\infty)$, on a $E = \frac{1}{2}\mu v^2(\infty)$ et si $\ell^2/2\mu R_c^2$ est l'énergie centrifuge , $U(R_C)$ l'énergie potentielle commune au point de croisement , la vitesse radiale nucléaire $v(R_c)$ s'écrit :

$$v(R_c) = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E - U(R_c) - \frac{\ell^2}{2\mu R_c^2}\right)} \qquad (6)$$

Introduisant le paramètre d'impact b par la relation $\ell = \mu v(\infty).b$, on obtient pour la section efficace totale :

$$\sigma = \int_0^{b_M} P_{12}(b).\,2\pi\, b.db \qquad (7)$$

où b_M est tel que $v(R_C , b_M) = 0$. Si $b > b_M$, le croisement n'est pas atteint; on verra plus loin qu'il y a en réalité des transitions pour $b > b_M$.

Si l'élément matriciel $V_{I2}(R)$ est indépendant du moment angulaire nucléaire ℓ , on obtient

$$\sigma = \frac{8\pi^2 V_{12}^2(R_c).R_c^2}{\hbar\, v_\infty^2\,|\Delta F|}\cdot\left(v_\infty^2 - \frac{2U(R_c)}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (8)$$

Nous utiliseront une telle formule au chapitre II.

B.- Cas des basses énergies.

Pour les petites valeurs de $E - U_J(R_C)$, la relation (4) ne s'applique plus car la vitesse v_R des noyaux ne peutplus être considérée comme constante et égale à sa valeur en R_C et on ne peut donc plus la sortir de sous le signe d'intégration comme on l'avait fait lors de la déduction de (4). Le cas où $E - U_J(R_c)$ est petit se présente quand on travaille au voisinage du seuil c.a.d quand le point tournant du mouvement nucléaire radial est voisin du croisement R_C . Cherchons P_{I2} dans ce cas:

Au voisinage du point R_C , on peut remplacer les courbes U_{J1} , U_{J2} (R) par les droites d'équations :

$$U_{j_{1,2}}(R) = U_j(R_c) + (R - R_c)\left(\frac{dU_{j_{1,2}}}{dR}\right)_{R=R_c} = U_j(R_c) - x\,F_{j_{1,2}}(R_c) \quad , x = R - R_c$$

Les fonctions χ_1^ν , χ_2^ν coincidentdans cette région avec les fonctions d'onde du mouvement unidimensionnel dans un champ uniforme ($F_{J1,2}$ indépendants de R) . Il est alors commode de faire les calculs à l'aide des fonctions d'onde dans la représentation des impulsions : $\chi_i^\nu(R) \to a_i^\nu(p)$.

Le hamiltonien $H = \frac{p^2}{2\mu} - F_j.x + U_J(R_C)$ s'écrit en représentation $\{p\}$:

$$H = p^2/2\mu + U_j(R_c) - F_j.i\hbar\frac{\partial}{\partial p}$$

d'où l'équation de Schrödinger pour $a_i^\nu(p)$:

$$-i\hbar F_{j_{1,2}}\frac{d\,a_{1,2}^\nu(p)}{dp} + \left(\frac{p^2}{2\mu} - E + U_{j_{1,2}}(R_c)\right)a_{1,2}^\nu(p) = 0$$

équation du premier degré à variables séparées qui s'intègre à vue :

$$a_{1,2}^\nu = C_{1,2}\,\exp.\left(\frac{1}{i\hbar F_{j_{1,2}}}\left\{\frac{p^3}{6\mu} - (E - U_j)\,p\right\}\right)$$

Normons cette fonction de sorte que : $\int_{-\infty}^{+\infty} a_{2,E}^{\nu *}(p)\, a_{2,i}^\nu(p)\,dp = \delta(E' - E)$

On obtient : $a_2^\nu(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar\,|F_{j2}|}}\exp.\left(\frac{i}{\hbar F_{j2}}\left\{(E - U_j)p - \frac{p^3}{6\mu}\right\}\right)$

La fonction d'onde a_1^ν, normée sur la densite unitaire de courant dans les ondes incidentes et réfléchies s'obtient en multipliant lafonction précédente par $\sqrt{2\pi\hbar}$ (Voir le passage de χ_2^ν à χ_1^ν : On fait ici toujours la même hypothèse : Probabilité de transi-

$$a_1^{\nu}(p) = \frac{1}{\sqrt{|F_{j1}|}} \cdot \exp.\left(\frac{i}{\hbar F_{j1}}\left\{(E-U_j)p - \frac{p^3}{6\mu}\right\}\right)$$

Intégrant l'énergie perturbatrice, c.a.d l'élément matriciel $V_{12}(R)$ qui provient de la perturbation V déjà intégrée sur les fonctions d'ondes électroniques des niveaux qui se croisent , on peut de nouveau sortir $V_{12}(R)$ de sous le signe d'intégration et le remplacer par sa valeur en R_c ; on a alors :

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{12}\int_{-\infty}^{+\infty} a_1^{\nu}(p)\, a_2^{\nu *}(p).\, dp\right|^2$$

L'intégrale peut être mise sous la forme $1/2\sqrt{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(izp + i\frac{p^3}{3})dp$ qui est la définition de la fonction d'Airy $\Phi(z)$. On obtient en définitive :

$$\boxed{P_{12} = \frac{4\pi V_{12}^2\,(2\mu)^{2/3}}{\hbar^{4/3}(F_{j1}\cdot F_{j2})^{1/3}(F_{j2}-F_{j1})^{2/3}}\ \Phi^2\left(-\left\{E-U_j(R_c)\right\}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{F_{j2}}-\frac{1}{F_{j1}}\right)^{2/3}\right) = A\Phi^2(-z)} \quad (9)$$

La fonction $\Phi(z)$ a pour comportement asymptotique :

$$\Phi(-z) \underset{z\to-\infty}{\sim} \frac{1}{2|z|^{1/4}}\exp\left(-\frac{2}{3}|z|^{3/2}\right) \qquad (E \ll U_J)$$

$$\Phi(-z) \underset{z\to+\infty}{\sim} \frac{1}{z^{1/4}}\sin\left(\frac{2}{3}z^{3/2}+\frac{\pi}{4}\right) \qquad (E \gg U_J) \qquad (10)$$

Le premier maximum (le plus grand) de $\Phi(-z)$ s'obtient pour $z = 1{,}02$ et alors $\Phi(-1{,}02) = 0{,}95$. Au voisinage du premier maximum, la relation (9) surestime la section efficace car on a négligé le "Back-Coupling" comme lors de l'obtention de (4) ; néanmoins la probabilité reste finie .

Remplacant $\Phi(-z)$ par sa valeur pour $z \to +\infty$ puis $\sin^2\left(\frac{2}{3}z^{3/2}+\frac{\pi}{4}\right)$ par $1/2$, on retrouvera la relation (5) :

$$P_{12} = \frac{4\pi V_{12}^2(R_c)}{\hbar v_R |F_{j2}-F_{j1}|}$$

Dans la relation (9), z dépend explicitement de l'énergie de collision E (L'origine des énergies est prise de sorte que l'énergie électronique des atomes dans l'état initial soit nulle à l'infini) et dépend aussi du moment angulaire nucléaire ℓ par l'intermédiaire du potentiel centrifuge $\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu R_c^2}$ qui est inclu dans $U_j(R_c)$. Si ℓ est grand , on peut introduire le paramètre d'impact b par la relation :

$$(\ell+\tfrac{1}{2})\hbar = \mu v(R=\infty)\, b$$

et P_{12} dépend ainsi de b .

La figure I.2 traduit la relation (9) en unités réduites et la figure I.3 (Nikitin-Reznikov 1972) permet de comparer les probabilités de transition obtenues par la méthode D.W (similaire à celle qui conduit à (9) : Calcul par perturbation), par la formule de Landau-Zener (c.f § II) , et par l'intégration numérique des équations radiales couplées pour le mouvement nucléaire dans les vrais potentiels (non linéarisés) , le système étudié par Nikitin étant $H_e^+ + N_e(2p^6) \longrightarrow H_e^+ + N_e(2p^5 3s)$ pour lequel V_{12} est petit (0,26 u.a).

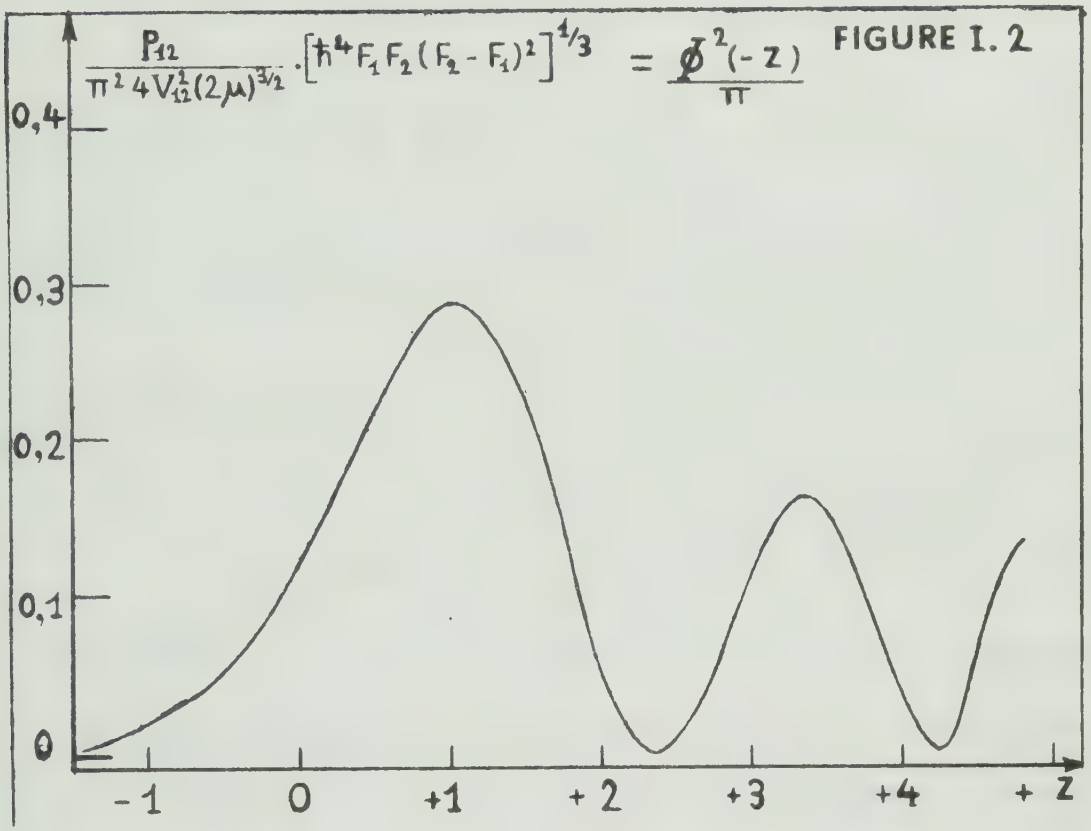
Ainsi, si $E - U_j(R_c)$ est négatif , la probabilité de transition est exponentiellement faible mais non nulle : Ceci est du à l'effet quantique Tunnel, les noyaux ayant une probabilité non nulle de se trouver à la distance R_c l'un de l'autre, inférieure au point tournant R_1 ou R_2.

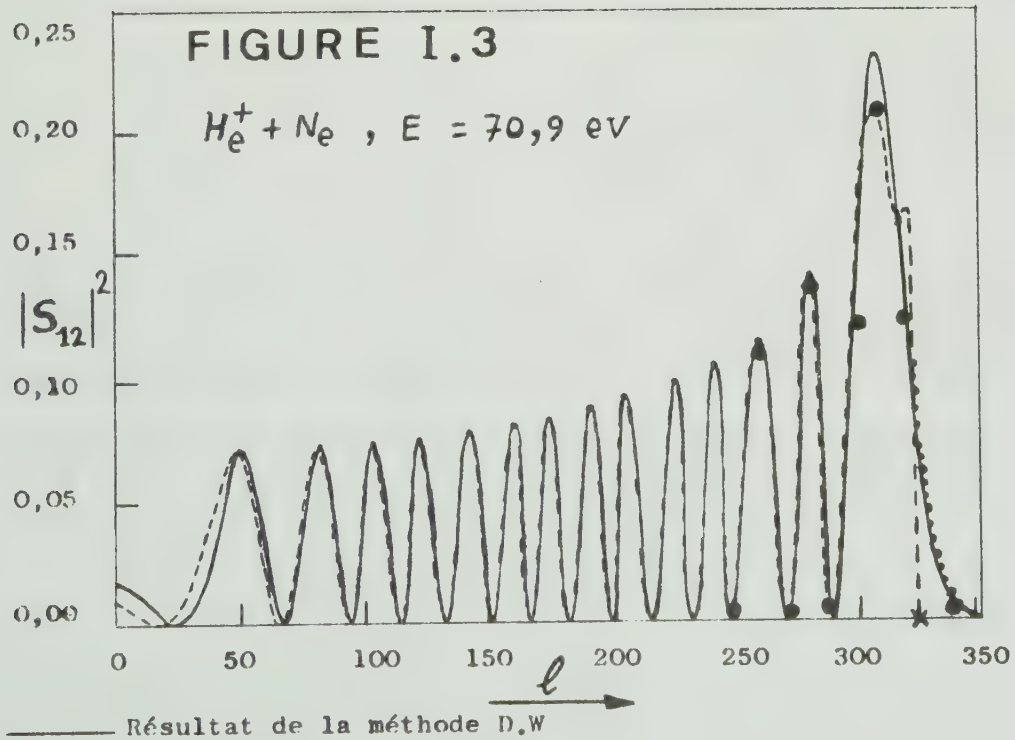
Si $E-U_j(R_c)$ est positif, la probabilité oscille en fonction de z, oscillations dues à l'interférence entre deux ondes sur chaque niveau $U_{j1,2}$, l'une des ondes représentant le mouvement initial des noyaux , l'autre le mouvement après une transition dans la région de couplage.

La valeur $E = U_j(R_c)$ est l'énergie limite pour laquelle le point de transition est atteint classiquement et en utilisant la représentation quasi-classique (Relations (2),(3),(4)), on obtiendrait $P_{12}(E=U_j(R_c)) = 0$. On rencontre un problème équivalent quand on étudie la section efficace différentielle de diffusion élastique par un potentiel tel qu'il existe un angle extrémum de diffusion classique (Effet Rainbow); la section efficace classique est infinie pour cet angle et la section efficace semi-classique (c.f § III) ne peut être calculée au voisinage de l'angle Rainbow par la

méthode de la phase (radiale et angulaire) stationnaire . La forme de la S.E.D au voisinage de l'angle Rainbow est aussi décrite à l'aide d'une fonction d'Airy:

$$\sigma(\theta) \propto \Phi^2\left((\theta-\theta_r)\left(\tfrac{1}{2}\frac{d^2\theta}{d\ell^2}\right)^{-1/3}_{\ell=\ell_r}\right)$$ (Ford-Wheeler Ann.of Physics 7,259 ,1959)





——— Résultat de la méthode D.W

● Calcul en closed-coupling

– – – – Calcul Landau-Zener (La croix X correspond au seuil ℓ_x = 322)

..... Utilisation de la fonction d'Airy

§ II.- FORMULE DE LANDAU - ZENER .

A.- Approximation semi-classique .

On remplace souvent l'approche quantique du problème de collision (où les noyaux sont représentés par une fonction d'onde) par une approche semi-classique plus simple qui consiste à scinder le problème général du mouvement électro-nucléaire couplé en deux parties :

- Un traitement quantique du mouvement électronique
- Un traitement classique du mouvement nucléaire

Un noyau de masse M a une longueur d'onde de De Broglie $\lambda_B = \frac{h}{MV}$; à T°k , la vitesse la plus probable est $(2KT/M)^{1/2}$ à laquelle correspond une énergie $\frac{1}{2}MV^2 = k.T$, soit 0,025 eV à 300°k. Pour des noyaux d'hélium , on obtient $\lambda_B = 0,8$ Å ce qui est déjà petit par rapport à la portée effective de l'interaction $He^+ + He$ .Pour une collision d'énergie : $\frac{1}{2}MV^2 = 25$ eV (# du seuil d'ionisation de H_e), on a $\lambda_B = 3.10^{-2}$ Å . Onpeut donc introduire une trajectoire $R = R(t)$ pour décrire classiquement le mouvement des noyaux et considérer l'hamiltonien comme dépendant du temps par l'intermédiaire de R . L'évolution de la fonction d'onde électronique dans le temps est alors décrite par :

$$H_{el}(\vec{r},\vec{R})\,\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\,\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \qquad (11)$$

Le choix de la trajectoire est un problème en lui-même ,indépendant de l'équation (11) . Pour développer $\Psi(\vec{r},t)$, on utilise l'ensemble de base $\{\Psi_K^a(\vec{r},\vec{R})\}$, toujours défini par :

$$H_{el}(\vec{r},\vec{R})\,\Psi_K^a(\vec{r},\vec{R}) = U_K^a(R)\,\Psi_K^a(\vec{r},\vec{R})$$

Si $\vec{R}$ était indépendant du temps , la solution serait : $\Psi_K^a(\vec{r},\vec{R}).\exp(-i/\hbar\,U_K^a(R).t)$
Ici , comme $\vec{R}$ dépend du temps , on a pour solution non perturbée :

$$\Psi_K^a(\vec{r},\vec{R}(t)).\exp\left(-i/\hbar\int^t U_K^a(R(t))\,dt\right)$$

d'où le développement : $$\Psi(\vec{r},t) = \sum_K a_K(t)\,\Psi_K^a(\vec{r},\vec{R}(t)).\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t U_K^a(R)\,dt\right) \qquad (12)$$

Remplacant Ψ dans (11) et prémultipliant par $\langle\Psi_m^a|$, on obtient le système d'équations couplées :

$$i\hbar\,\frac{da_m}{dt} = \sum_K a_K\,\langle\Psi_m^a|-i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_K^a\rangle\,\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int^t(U_K^a-U_m^a)\,dt\right] \qquad (13)$$

En comparant ce système à celui issu de la théorie des perturbations dépendant du temps , on constate que l'opérateur responsable du couplage non-adiabatique est :

$$-i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t} = -i\hbar\left(\frac{\partial'}{\partial R}\cdot\frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial'}{\partial\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial t}\right) = -i\hbar\,\vec{v}_R.\vec{\nabla}_R \quad ;\ \frac{\partial}{\partial t} \text{ est à effectuer à } \vec{r}(\xi,\eta,\zeta_R) \text{ constant}$$

ceci pour une trajectoire plane , le plan de collision étant le plan (ξ,ζ) de la figure A.2 ; on a donc $\vec{\nabla}_R = (\partial/\partial R, -iL_\eta)$ (rappelons que, relation A14., $\partial/\partial\theta$ n'opère que sur la fonction d'onde nucléaire, fonction qui est ici remplacée par une trajectoire $\vec{R} = f(t)$.) .
Les termes de couplage sont donc représentés par les éléments matriciels :

$$\langle\Psi_m^a|-i\hbar\,\partial/\partial t\,|\Psi_K^a\rangle = -i\hbar\,\vec{v}_R.\langle\Psi_m^a|\vec{\nabla}_R|\Psi_K^a\rangle \qquad (14)$$

On constate que par rapport au traitement quantique (annexe A.) certains types de couplages disparaissent : ceux qui provenaient spécialement de l'action de ∇_R^2 sur $|\Psi_K^a\rangle$, en particulier les termes en $\partial^2/\partial R^2$ et en $L_+.L_-$. Ainsi dans la méthode semi-classique, les seuls couplages non-adiabatiques sont dus aux opérateurs :

a) $\partial/\partial R$: responsable du couplage entre états de même symétrie (même Λ ,même symétrie g ou u)

b) $L_\eta = \frac{L_+ - L_-}{2i}$: responsable du couplage entre états de symétries différentes par rapport aux rotations autour de R / $\langle\Psi_{\Lambda'}^a|L_\pm|\Psi_\Lambda^a\rangle \propto \delta_{\Lambda\pm1,\Lambda}$

Les transitions $\Delta\Lambda = 0$ dues au couplage rotationnel $L_+.L_-$ ne sont plus représentées.

B.-Problème du choix de la base d'états la plus appropriée .

Considérons un ensemble d'états moléculaires de MEME SYMETRIE . Un système d'équations différentielles couplées tel que (I3) est discuté dans le Landau-Lifchits (chap.VI) La probabilité de transition $k \to m$ est petite dans trois domaines différents :

1°) Quand $V_{mk} = \langle\Psi_m^a|-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_K^a\rangle$ est petit ; si Δt est l'intervalle de temps où V_{mk} est différent de zéro , cette condition s'écrit $V_{mk}\,\Delta t/\hbar \ll 1$. On peut alors appliquer la théorie des perturbations : $a_k \# 1 \quad \forall\, t$.

2°) Quand non seulement la perturbation est faible mais encore quand elle varie lentement dans le temps ; on se trouve alors dans des conditions ADIABATIQUES.

3°) Quand on se trouve dans le cas opposé au précédent ,c.a.d quand la perturbation varie très vite dans le temps (conditions de l'approximation SOUDAINE.)

L'élément matriciel de couplage (I4) s'écrit , en introduisant une longueur caractéristique δR :

$$V_{mk} = \langle \psi_m^a | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi_k^a \rangle = \frac{\hbar v_R}{\delta R} \quad \text{ou} \quad \delta R = \frac{1}{|\langle \psi_m^a | \vec{\nabla}_R | \psi_k^a \rangle|}$$

Le couplage non-adiabatique est petit quand le traitement de perturbation est valable , condition traduite par $|V_{mk}| \ll |U_m^a - U_k^a| = \Delta U_{mk}^a$, d'où la condition de petit couplage :

$$\frac{\hbar v_R}{\delta R} \ll \Delta U_{mk}^a \qquad (16)$$

La quantité $(\Delta U_{mk}^a . \delta R / \hbar v)$ est la <u>généralisation du paramètre de Massey</u> . On voit que le couplage non-adiabatique est fort (n'est plus une perturbation) quand deux niveaux se rapprochent en $R=R_p$: $\Delta U_{mk}^a(R_p) \leq \frac{\hbar v}{\delta R}$. Si les écarts en énergie potentielle des deux états ψ_m^a , ψ_k^a avec tous les autres états ψ_n^a sont assez grands et si les paramètres de Massey sont grands ($\gg 1$) pour tous les couples (m ou k , n) , alors le processus inélastique pourra être décrit sur une base de deux états électroniques; c'est l'approximation à deux états déjà utilisée au § I . Notons que si $\vec{\nabla}_R$ agit fortement sur une fonction d'onde électronique, δR devient petit même si ΔU_{mn}^a semble important.

Une fois les deux états sélectionnés , on peut distinguer pour ceux-ci deux régions de valeurs de R : Hors de la région δR , le couplage est très faible et l'énergie électronique adiabatique U_k^a est l'énergie potentielle dans laquelle se déplaçent les noyaux avec une vitesse que l'on peut exprimer classiquement; les coefficients $a_k(t)$,$a_m(t)$ de (I2) ne dépendent pratiquement pas du temps,en module .

Dans la région δR , le couplage électro-nucléaire est si fort que la séparation des mouvements électroniques et nucléaires n'a plus de sens et par suite une énergie potentielle adiabatique dictant la mouvement nucléaire n'existe plus. Si on voulait conserver une base adiabatique, les éléments matriciels et les coefficients $a_n(t)$ dépendraient du temps de facon catastrophique ; pour expliquer la diffusion résonnante de H_e^+ sur H_e , il serait nécessaire de faire réintervenir tous les états adiabatiques de H_{e2}^+ .

Il y aura donc quelques avantages à trouver des états électroniques de base, états non-adiabatiques, permettant au moins de conserver une approximation à deux états, même si dans cette nouvelle base la probabilité de transition ne peut être calculée par la théorie des perturbations. Pour le problème historique de la diffusion résonnante de H_e^+ sur H_e à relativement haute énergie (quelques centaines d'électron-volts à quelques keV), les N états adiabatiques $|^2\Sigma_g^a\rangle$ fortements couplés entre eux ont été remplacés par un seul état non-adiabatique $|^2\Sigma_g^d\rangle$ très faiblement couplé aux N-1 autres états non-adiabatiques; ceci permettait de considérer comme constante en première approximation l'amplitude sur la voie diabatique $|^2\Sigma_g^d\rangle$(amplitude qui se superpose quand $R \to \infty$ avec l'amplitude diffusée sur la voie $|^2\Sigma_u\rangle$, $|^2\Sigma_g^d\rangle$et $|^2\Sigma_u\rangle$correspondant au même état à l'infini), les N-1 autres états diabatiques n'intervenant plus qu'en tant que perturbations pour expliquer les légères pertes d'amplitude dans la voie finale $|^2\Sigma_g^d\rangle$, au lieu d'avoir à résoudre le problème inextricable de la diffusion élastique en présence de N voies fortement couplées $|^2\Sigma_g^a\rangle$. Selon Lichten , la caractéristique des états diabatiques était d'être représentés par une seule configuration, donc d'être solutions d'un hamiltonien où l'énergie associée à <u>l'interaction de configuration est négligée</u>. On verra (Annexe B) que si cela est possible pour définir l'état diabatique se dissociant vers $H_e^+ + H_e(1s^2)$, la représentation des états diabatiques exités par une seule configuration donne,entre autres,des propriétés de dissociation incorrectes.A vrai dire, Lichten construit les deux premiers états $|^2\Sigma_g^d\rangle$ à partir de l'état fondamental de la molécule H_{e2} ,calculé de facon parfaitement adiabatique,en ôtant l'énergie de l'orbitale $1s\sigma_g$; c'est plus le"trou"ainsi créé que l'état résultant de H_{e2}^+ qui a un caractère diabatique.

<u>Remarque I</u> : Un problème particulier est celui où un état coupe une série d'états parallèles entre eux ,ou à la limite une bande continue d'états (par exemple le continuum) ; ce problème a été abordé par V.I Osherov (JETP 22 804 ,1966)

Remarque II : Le choix des fonctions de base $\Psi_K^{a,d}.\exp(-i/\hbar.\int^t U_K^a(R(t))\,dt)$ conduit aux inconvénients déjà rencontrés lors du traitement quantique de l'annexe A., à savoir qu'une telle fonction ne fournit pas une solution exacte de l'équation (11) car elle ne peut contenir le mouvement de translation des électrons avec leur noyau d'origine, étant indépendante de la vitesse V de ce mouvement. Pour un problème à un électron, les fonctions de base devraient avoir la forme:

$$\Psi_K^{a,d}(\vec{r},R(t))\,\exp\left[\pm i\alpha\frac{\vec{V}.\vec{r}}{2\hbar}-\frac{i}{\hbar}\int^t\left\{U_K(R(t))+\frac{1}{2}(\alpha V)^2\right\}dt\right]$$

avec $\alpha=\frac{M_A}{M_A+M_B}$ ou $\frac{M_B}{M_A+M_B}$ et le signe + ou - selon que, pour $R\to\infty$, l'électron appartient à A ou à B. Dans le cas où $M_A=M_B$ et $Z_A=Z_B$, on a $\alpha=1/2$ et le développement (12) est à remplacer par: $\Psi(\vec{r},t)=\sum_K a_{Kg}(t)\Psi'_{K,g}+\sum_K a_{Ku}(t)\Psi'_{Ku}$ ou : $\Psi'_{K,g}(\vec{r},t)=\frac{1}{2}\left[(\Psi_{Kg}+\Psi_{Ku})e^{\frac{-im\vec{V}.\vec{r}}{2\hbar}}\pm(\Psi_{Kg}-\Psi_{Ku})e^{\frac{+im\vec{V}.\vec{r}}{2\hbar}}\right]$

Ces solutions seront correctes quelquesoit R si V=0 (adiabaticité parfaite) et quelquesoit V si R = ∞ (bon comportement asymptotique)

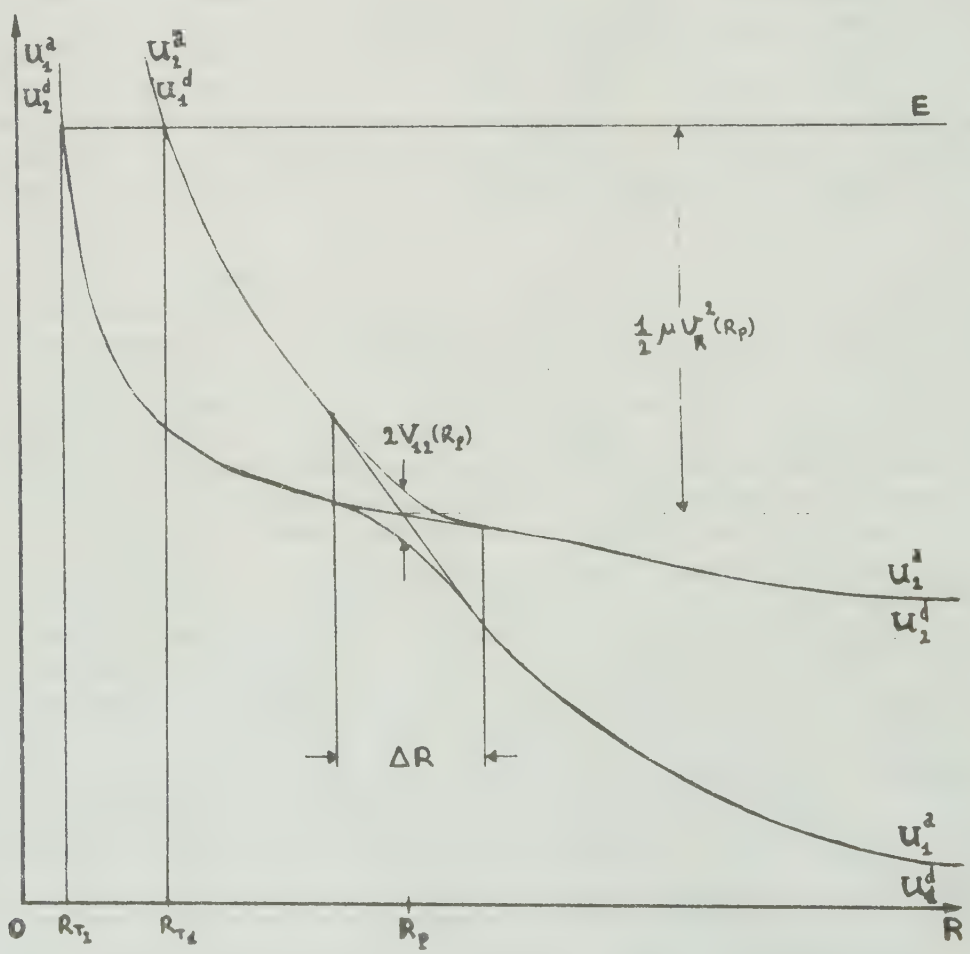
On peut encore améliorer les fonctions de base en prenant $\alpha=f(\vec{r},\vec{R})$, f s'annulant quand R→0 ou quand $\vec{r}$ devient grand , c.a.d quand l'électron ne peut plus être considéré comme appartenant à un noyau plus qu'à l'autre. On peut alors montrer que l'énergie potentielle $U_K^a(R)=\langle\Psi_K^a|H_{el}|\Psi_K^a\rangle$ est remplacée par

$$U_K^{dm}=U_K^a(R)+\frac{\hbar^2}{2m}\int|\Psi_K^a|^2\left[\nabla_r\left(\frac{m\vec{V}.\vec{r}}{2\hbar}f(\vec{r},\vec{R})\right)^2\right]d\vec{r}$$

le deuxième terme ayant le sens d'une énergie cinétique locale imposée à l'électron par le mouvement de translation nucléaire.

Cet inconvénient des fonctions (12) étant signalé, nous n'en tiendrons pas compte pour les raisons indiquées dans l'annexe A.

FIGURE I.4



Conditions imposées aux états diabatiques;Conditions de validité du modèle linéaire.

Après s'être restreint à une approximation à deux états et avoir choisi de représenter le mouvement nucléaire de facon classique par une trajectoire,il faut maintenant définir un modèle pour les éléments matriciels de H_{el} dans cette base (ce qui constitue une nouvelle approximation), choisir la trajectoire, et résoudre les équations couplées.

Supposons que l'on ait deux fonctions adiabatiques Ψ_1^a, Ψ_2^a associées aux niveaux adiabatiques U_1^a, U_2^a ; on considère ici deux états de même symétrie qui ne se croisent pas adiabatiquement, le couplage entre ces états étant radial $\langle \Psi_2^a | -i\hbar \partial/\partial R | \Psi_1^a \rangle$; de plus le modèle est à une dimension, étant entendu que U_1^a, U_2^a sont les énergies potentielles efficaces et que Λ , ℓ , J , sont conservés dans une transition due à $\partial/\partial R$. Une transition non-adiabatique entre ces niveaux implique que les fonctions Ψ_1^a, Ψ_2^a doivent dépendre de R d'une façon très critique sur un certain intervalle δ R . Aussi cherche-t'on à remplacer Ψ_1^a, Ψ_2^a par des combinaisons linéaires d'une autre paire de fonctions Ψ_1^d, Ψ_2^d dont la dépendance en R est très faible. Ce changement de représentation sera effectué au moyen d'une transformation orthogonale (unitaire et réelle) C (si Ψ_1^d, Ψ_2^d sont orthogonales et normées , Ψ_1^a, Ψ_2^a le sont aussi):

$$\begin{pmatrix} \Psi_1^a \\ \Psi_2^a \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} \Psi_1^d \\ \Psi_2^d \end{pmatrix} \quad , \quad C = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta \\ -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \qquad (17)$$

$\beta(t)$ est donc choisie de sorte que les éléments matriciels $\langle \Psi_1^d | -i\hbar \partial/\partial t | \Psi_2^d \rangle$ et $\langle \Psi_2^d | -i\hbar \partial/\partial t | \Psi_1^d \rangle$ soient minimisés (disons même annulés quand Ψ_1^d, Ψ_2^d sont des états diabatiques"exacts" au sens de F.T Smith).On impose en plus la condition :

$\beta(t) \longrightarrow 0$ quand $t \to -\infty$ $(R \gg R_p)$; $\beta(t) \longrightarrow \pi/2$ si $t \to +\infty$ $(R \ll R_p)$

c'est à dire que Ψ_1^d, Ψ_2^d coincident avec Ψ_1^a, Ψ_2^a asymptotiquement quand R n'est pas inclus dans la région $R \approx R_p$ de couplage fort .En particulier ces nouveaux états doivent avoir des limites de dissociation correctes comme le sont celles des états adiabatiques.

- Dans la base $\{\Psi_1^a, \Psi_2^a\}$ le hamiltonien $H_{e\ell}$ est diagonal :

$$H_{e\ell}(\Psi^a) = \begin{pmatrix} U_1^a(R) & 0 \\ 0 & U_2^a(R) \end{pmatrix}$$

- où $U_1^a(R)$ varie fortement avec R
- où $\Delta U_p^a = (U_1^a - U_1^a)_{min}$ est suffisamment petit pour rendre le couplage non-adiabatique efficace ($\Delta U_p^a < \frac{\hbar v}{\delta R}$)

-Dans la base $\{\Psi_1^d, \Psi_2^d\}$, $H_{e\ell}$ n'est plus diagonal et peut s'écrire :

$$H_{e\ell}(\Psi^d) = \begin{pmatrix} U_{11}^d & U_{12}^d \\ U_{21}^d & U_{22}^d \end{pmatrix}$$

où U_{ij}^d et Ψ_i^d dépendent faiblement de R.

Les états Ψ_i^d seront dits "adiabatiquement couplés" car il existe un couplage entre Ψ_1^d et Ψ_2^d dû à l'élément matriciel non diagonal U_{12}^d de l'hamiltonien électronique complet:

$$U_{12}^d = \langle \Psi_1^d | H_{e\ell} | \Psi_2^d \rangle$$

Ecrivant l'égalité matricielle $H_{e\ell}(\Psi^a) = C^{-1} \cdot H_{e\ell}(\Psi^d) \cdot C$, on obtient $\beta(t)$ en annulant les termes non diagonaux du second membre :

$$\operatorname{tg} 2\beta(R) = \frac{2U_{12}^d}{U_{22}^d - U_{11}^d} \qquad (18)$$

La condition $\beta(R) \to 0$ quand $R - R_p \to \infty$ s'écrit donc $\dfrac{U_{12}^d}{U_{22}^d - U_{11}^d} \to 0$

On peut encore dire que Ψ_1^d, Ψ_2^d sont solutions d'un hamiltonien non perturbé H_o avec les valeurs propres U_{11}^{od} , U_{22}^{od} . La théorie des perturbations donne alors pour fonctions perturbées à l'ordre 1 :

$$\Psi_i^a = \Psi_i^d + \sum_{j \neq i} \frac{(H_{e\ell} - H_o)_{ij}}{U_{ii}^{od} - U_{jj}^{od}} \Psi_j^d$$

La condition ci-dessus en découle.

Les variations de U_{11}^d , U_{22}^d , U_{12}^d sont représentées sur la figure (I. 4)

Le seul pas restant à franchir est le choix d'une expression approchée pour les éléments matriciels U_{ij}^d ; dans le cas unidimensionnel, on développera U_{ij}^d en série de $x = R - R_p$ en retenant seulement les deux premiers termes :

$$U_{12}^d(R) = U_{12}^d(R_p) + x \left(\frac{dU_{12}^d}{dR}\right)_{R=R_p} + \cdots$$

$$U_{11}^d(R) = U_{11}^d(R_p) + x \left(\frac{dU_{11}^d}{dR}\right)_{R=R_p} + \cdots = U_{11}^d(R_p) + \frac{x}{2}\left(\frac{dU_{11}^d}{dR} + \frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R_p} + \frac{x}{2}\left(\frac{dU_{11}^d}{dR} - \frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R_p} + \cdots$$

$$U_{22}^d(R) = U_{22}^d(R_p) + x \left(\frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R=R_p} + \cdots = U_{22}^d(R_p) + \frac{x}{2}\left(\frac{dU_{11}^d}{dR} + \frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R_p} - \frac{x}{2}\left(\frac{dU_{11}^d}{dR} - \frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R_p} + \cdots$$

$$\Delta U^d(R) = (U_{11}^d - U_{22}^d)(R) = \Delta U(R_p) + x \left(\frac{dU_{11}^d}{dR} - \frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R=R_p} + \cdots$$

On définit le point de pseudo-croisement R_p par l'équation : $U_{11}^d(R_p) - U_{22}^d(R_p) = \Delta U^d(R_p) = 0$

La condition : $\frac{U_{12}^d}{U_{11}^d - U_{22}^d} \to 0$ quand $x \to \infty$ s'écrit : $\frac{U_{12}^d(R_p) + x\left(\frac{dU_{12}^d}{dR}\right)_{R_p}}{x\left(\frac{dU_{11}^d}{dR} - \frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R_p}} \longrightarrow 0$

soit: $\left(\frac{dU_{12}^d}{dR}\right)_{R_p} = 0$; autrement dit , $U_{12}^d(R)$ DOIT ETRE CONSTANT EN X , à l'ordre deux près. C'est la deuxième hypothèse du modèle de Landau-Zener , après la substitution aux courbes diabatiques réelles de potentiels variant linéairement en x.

Posons : $U_{12}^d(R_p) = V_{12}$, $F_1 = -\left(\frac{dU_{11}^d}{dR}\right)_{R_p}$, $F_2 = -\left(\frac{dU_{22}^d}{dR}\right)_{R_p}$, $\Delta F = -\left[\frac{dU_{11}^d}{dR} - \frac{dU_{22}^d}{dR}\right]_{R_p}$

et : $U_p(x) = U_{11}^d(R_p) - \frac{x}{2}(F_1 + F_2)_{R=R_p}$

On obtient pour la matrice de H_{el} dans la base $\{\Psi^d\}$:

$$H_{el}\{\Psi^d\} = \begin{bmatrix} U_p(x) - \frac{\Delta F.x}{2} & V_{12} \\ V_{12} & U_p(x) + \frac{\Delta F.x}{2} \end{bmatrix} \qquad (19)$$

Diagonalisant cette matrice, on obtient les valeurs propres de H_{el} (c.a.d les énergies adiabatiques U_1^a, U_2^a) : $U_{1,2}^{ad}(x) = U_p(x) \mp \frac{1}{2}\left[\Delta F^2 x^2 + 4V_{12}^2\right]^{1/2}$ (20)

Avec les mêmes approximations, le paramètre β du changement de base (17) est:

$$tg\,2\beta = 2U_{12}^d(R_p)/\Delta F.x = 2V_{12}/\Delta F.x \qquad (20)$$

Ici, x(t) est une fonction qui reste à définir (c'est la "trajectoire")

La fonction d'onde Ψ , non adiabatique car ses coefficients dépendent du temps en module, peut être développée sur l'une ou l'autre des bases $\{\Psi^a\}$ ou $\{\Psi^d\}$;

$$\Psi(t) = a_1(t)\,\Psi_1^a \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t U_1^a dt\right) + a_2(t)\,\Psi_2^a \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t U_2^a dt\right) \qquad (21.a)$$

$$\Psi(t) = c_1(t)\,\Psi_1^d \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t U_{11}^d dt\right) + c_2(t)\,\Psi_2^d \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t U_{12}^d dt\right) \qquad (21.b)$$

L'équation de Schrödinger $H_{el}\Psi = i\hbar\,\partial\Psi/\partial t$ donne alors le système de deux équations couplées: $i\hbar\, da_i/dt = a_j \langle \Psi_i^a | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_j^a \rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int (U_j^a - U_i^a) dt\right)$, $i=1,2$

Remplacant dans cette équation Ψ_i^a, Ψ_j^a par leurs expressions en fonction de Ψ_i^d, Ψ_j^d et β , on obtient en négligeant les termes résiduels de couplage dynamique entre états diabatiques $\langle \Psi_i^d | \partial/\partial t | \Psi_j^d \rangle$ le système :

$$\begin{cases} i\frac{da_1}{dt} = +i\frac{d\beta}{dt}.\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t (U_2^a - U_1^a)\,dt\right).a_2 \\ i\frac{da_2}{dt} = -i\frac{d\beta}{dt}.\exp\left(+\frac{i}{\hbar}\int^t (U_2^a - U_1^d)\,dt\right).a_1 \end{cases} \qquad (22)$$

Alternativement, remplacant $\Psi(t)$ par le développement (21 , b) dans l'équation de Schrödinger, on obtient le système:

$$\begin{cases} i\hbar\frac{dc_1}{dt} = V_{12}.\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int^t (U_{22}^d - U_{11}^d)\,dt\right).c_2 \\ i\hbar\frac{dc_2}{dt} = V_{12}.\exp\left(+\frac{i}{\hbar}\int^t (U_{22}^d - U_{11}^d)\,dt\right).c_1 \end{cases} \qquad (23)$$

en négligeant encore : $\langle \Psi_i^d | \partial/\partial t | \Psi_j^d \rangle$

Chacun de ces deux systèmes d'équations se découple quand x devient grand , c'est-à-dire quand les conditions adiabatiques sont remplies:

Pour le système (23) qui fait intervenir un élément matriciel de couplage constant, le découplage provient des oscillations de plus en plus rapides de l'exponentielle quand $U_{22}^d - U_{11}^d = \Delta F.x$ augmente.

Pour le système (22) , c'est le facteur $d\beta/dt$ qui tend vers zéro quand x devient grand d'après (20) .

Pour que l'on puisse traiter un système tel que (22) et (23) par la méthode des perturbations, il faut que: si δt est l'intervalle de temps où l'élément de couplage ($\langle 1 \frac{\partial}{\partial r} | \rangle$ ou $V_{12}/\hbar$) est différent de zéro, on ait: $\langle 1 \frac{\partial}{\partial r} | \rangle \delta t$ ou $\frac{V_{12}}{\hbar}\delta t \ll 1$ (probabilité de transition très petite). Soit δR la zone de valeurs de R, centrée sur R_p, où les transitions peuvent avoir lieu: $\delta R = v \delta t$ (δR sera déterminé plus loin).

On a : $\left(\frac{d\beta}{dt}\right)_{x=0} = -\frac{v \Delta F}{4 V_{12}}$

L'avantage du système (23) par rapport au système (22) vient de ce que: pour des énergies suffisamment grandes, on est sûr que la condition d'application de la théorie des perturbations sera remplie car V_{12} est indépendant de v:

Si v est grand, $\frac{V_{12}}{\hbar} \cdot \frac{\delta R}{v} \ll 1$

alors que ce n'est pas le cas pour le système (22) ou (13) pour lequel l'élément matriciel de couplage croit avec la vitesse. Le système (22) pourra être traité par perturbation à très basse vitesse.

Ceci étant, il existera une zone de vitesses intermédiaires où le couplage sera fort dans la région δR et où aucun des deux systèmes ne pourra être traité par perturbation. Il sera alors nécessaire d'intégrer exactement le système (23). Les conditions de validité du résultat que l'on obtiendra ainsi seront celles de l'approximation linéaire aux courbes U_1^d, U_2^d et de l'hypothèse $U_{12}^d = cte$ (et aussi celles de l'approximation à deux états).

On peut décomposer l'intervalle $R = [0, \infty]$ en trois parties. Une zone $R = [\lambda, \infty]$ où les fonctions d'ondes sont essentiellement les fonctions atomiques, séparées par $\Delta U(\infty) = U_1(\infty) - U_2(\infty)$. λ est une distance qui caractérise la zone d'interaction entre les atomes en collisions (l'intégrale d'échange qui définit le comportement moléculaire des niveaux a une forme en $e^{-R/\lambda}$). Les niveaux diabatiques U_{11}^d, U_{22}^d à variations sans discontinuité se modifient donc dans l'intervalle $R = [0, \lambda]$ et sont confondus avec les niveaux adiabatiques U_1^a, U_2^a excepté dans la région δR. La condition de validité de l'approximation linéaire aux courbes U_{11}^d, U_{22}^d est donc $\delta R \ll \lambda$. (transitions localisées).

De façon très approchée, on a $\Delta U(\infty) = \lambda \Delta F$. Cherchons δR:

A basse vitesse:

Le couplage non-adiabatique est plus petit que le couplage diabatique; on utilisera donc le système (22). ψ^d varie principalement par l'intermédiaire de β. La condition de découplage sera donc:

$$\beta \sim \frac{U_{12}^d}{\Delta U} = \frac{V_{12}}{\Delta F . x} \leqslant \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad \delta R = \frac{2 V_{12}}{\Delta F} \quad , \text{ or } \quad 2 V_{12} = U_1^a(x=0) - U_2^a(x=0) = \Delta U^a(x=0)$$

La condition de localisation s'écrit ainsi:

$$\frac{\Delta U^a(x=0)}{\Delta U\ (x=\infty)} \ll 1 \qquad (24)$$

A haute vitesse:

Le couplage non-adiabatique est plus grand que le couplage diabatique; on utilise le système (23). Le terme exponentiel, dont les oscillations créent le découplage, s'écrit en posant $x = vt$ au voisinage de $x = 0$:

$$\exp\left[-\tfrac{i}{\hbar} \cdot \Delta F . \frac{v t^2}{2}\right]$$

Ce terme oscille rapidement pour $t \geqslant \delta t$ tel que $\frac{\Delta F . v . (\delta t)^2}{\hbar} \sim 1$

Par suite:

$$\delta R = v . \delta t = \left(\frac{\hbar v}{\Delta F}\right)^{1/2} \quad \text{d'où :} \quad \delta R \ll \lambda \Rightarrow \frac{\hbar v}{\Delta U(x=\infty)\lambda} \ll 1 \qquad (25)$$

Notons que δR est proportionnel à $\sqrt{v}$. Ce fait peut devenir gênant à haute énergie où la largeur de la zone de transition peut devenir plus grande que l'intervalle séparant le point de croisement des points tournants (où la vitesse radiale s'annule). Aux basses énergies auxquelles nous travaillons, on pourra négliger cette limitation.

En ce qui concerne l'excitation du système $H_e^+(1s)+H_e(1s^2) \longrightarrow H_e^+(1s)+H_e(1snl)$ lors des croisements $|^2\Sigma_g^d\rangle, |^2\Sigma_g^{d*}\rangle$ ayant lieu à courte distance internucléaire , la condition (24) sera toujours remplie .

Notons enfin que la relation (20) permet de connaître, ou tout au moins d'estimer, l'élément matriciel d'interaction V_{12} entre les états diabatiques si les courbes de potentiel adiabatiques U_i^a sont connues:

$$2V_{12} = U_1^a(R_p) - U_2^a(R_p) \qquad (26)$$

Il reste à définir "la trajectoire" $x = f(t)$. Quelquesoit le degré de complication de cette loi, une incertitude subsistera toujours dans la mesure où une seule trajectoire doit définir le mouvement nucléaire sur deux courbes de potentiel différentes.

- La formule de Landau-Zener sera obtenue en choisissant :

$$x(t) = v.t \quad \text{où} \quad v = \left(dx/dt \right)_{R=R_p} \qquad (27)$$

Ceci n'est possible que si la transition est très bien localisée et si la vitesse au point de croisement est suffisante pour que l'on puisse négliger la différence des énergies cinétiques sur les deux courbes de potentiel par rapport à l'énergie cinétique moyenne dans toute la région de transition δR , région elle-même proportionnelle à $\sqrt{v}$.

- Si l'énergie cinétique est faible et si V_{12} est petit , la loi (27) est à exclure mais alors le calcul de perturbation conduisant à la relation (9) s'applique . C'est le cas quand on étudie l'excitation au voisinage du seuil pour le système $H_e^+ + H_e$ (seuil absolu de la section efficace totale associé à l'onde partielle l=0) ou l'excitation à une énergie donnée en fonction de l , au voisinage de la valeur l_{max} (par exemple pour le système $H_e^+-N_e$, c.f Nikitin-Reznikov)

- Si V_{12} est quelconque ainsi que v , on ne peut ni appliquer la théorie des perturbations, ni faire l'hypothèse (27) . Ceci a conduit Bykhovskii-Nikitin et Ovchinikova(B.N.O) à introduire une trajectoire moyenne qui tient compte de l'existence des points tournants sur les trajectoires réelles :

$$x(t) = Ft^2/2\mu - \mu v^2/2F \quad , \; t=0 \text{ pour } R=R_t \; ,$$

R_t étant le point tournant sur la trajectoire moyenne définie par un potentiel linéaire de pente $F=\sqrt{F_1.F_2}$. En intégrant le système d'équations différentielles couplées qui en résulte dans le cas particulier où V_{12} est petit et où donc la théorie des perturbations s'applique, B.N.O retrouvent le relation (9) ce qui justifie leur choix de $\sqrt{F_1.F_2}$ pour représenter la force moyenne F.

Le modèle de B.N.O a été récemment raffiné par Delos et Thorson qui tiennent compte non seulement de l'accélération des noyaux dans la région de couplage mais aussi de la courbure des potentiels et de la variation du couplage U_{12}^d avec R .

Les calculs de B.N.O et de Delos-Thorson donnent les expressions des probabilités de transition en fonction d'un certain nombre de paramètres dont le sens physique n'est pas évident et seulement pour certaines valeurs limites de ces paramètres ce qui rend leur utilisation dans des problèmes concrets difficile; dans de grandes plages de variation de ces paramètres , une intégration numérique des équations couplées est nécessaire ce qui rend encore plus ardue l'interprètation des résultats par rapport à ce que permet de faire une formule analytique. Enfin , après avoir beaucoup critiqué la relation de Landau-Zener , la plupart de ces articles se terminent par des phrases du genre : "la relation de Landau-Zener donne de bien meilleurs résultats et dans une gamme de variation des paramètres beaucoup plus étendue , que le laissent supposer les conditions de validité que nous avons établies."

Nous nous limiterons donc dans la suite à reprendre le calcul de Zener , puis à partir de sa démonstration, nous calculerons le déphasage entre les deux ondes ayant subi une transition à "l'aller" pour l'une et "au retour" pour l'autre .

Calcul de Zener.

Soit : $H_{el}\,\Psi_i^d = U_i^d(R)\Psi_i^d + U_{ij}^d(R)\,\Psi_j^d$. (28)

H_{el} étant réel , on choisira des fonctions Ψ_i^d, Ψ_j^d réelles et orthogonales et $U_{ij} = U_{ji}$. La fonction d'onde étant donnée par (21,b), son évolution sera décrite, par commodité pour suivre Zener, par l'équation complexe conjuguée de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$\left[H_{el} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right]\left(c_1^*(t).e^{+\frac{i}{\hbar}\int U_1^d dt}.\Psi_1^d(r,t) + c_2^*(t).e^{+\frac{i}{\hbar}\int U_2^d.dt}.\Psi_2^d(r,t)\right) = 0 \qquad (29)$$

Remplacant $H_{el}\,\Psi_i^d$ par son expression (28) dans (29) et prémultipliant l'équation obtenue par $\langle\Psi_1^d|$ et $\langle\Psi_2^d|$, et utilisant la relation $\langle\Psi_1^d|\Psi_2^d\rangle=0$, on obtient deux équations couplées qui se simplifient en utilisant le fait que :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi_i^d|\Psi_j^d\rangle = 0 \quad\Rightarrow\quad \langle\Psi_i^d|\partial/\partial t|\Psi_i^d\rangle = 0$$

soit:

$$i\hbar\frac{dC_1^*(t)}{dt} = \left[-U_{12}^d - \langle\Psi_1^d|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_2^d\rangle\right]\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int(U_2^d-U_1^d)\,dt\right).\,C_2^*(t)$$

$$i\hbar\frac{dC_2^*(t)}{dt} = \left[-U_{12}^d - \langle\Psi_2^d|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_1^d\rangle\right]\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int(U_1^d-U_2^d)\,dt\right).\,C_1^*(t) \qquad (23)'$$

C'est une équation plus générale que (23), indépendante du type de fonction choisi pour Ψ_i^d. Maintenant, les fonctions diabatiques ont été choisies de façon à avoir une dépendance en t, ou en R, très faible (pour un pseudo-croisement :

$$\langle\Psi_i^d|\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_j^d\rangle = V_R\langle\Psi_i^d|\frac{\partial}{\partial R}|\Psi_j^d\rangle$$

Si Ψ_i^d est un état diabatique au sens de F.T Smith, cet élément matriciel est nul.
Si Ψ_i^d est représenté par une seule configuration, cet élément matriciel est aussi nul pour les croisements internes du système H_{e2}^+, Ψ_1^d et Ψ_2^d ayant deux orbitales moléculaires différentes)

Négligeant donc ces éléments de couplage dynamique par rapport au couplage adiabatique U_{12}^d, on obtient le système équivalent à (23):

$$i\hbar\frac{dC_1^*(t)}{dt} = -U_{12}^d\,\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int(U_2^d-U_1^d)\,dt\right).\,C_2^*(t)$$

$$i\hbar\frac{dC_2^*(t)}{dt} = -U_{12}^d\,\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int(U_1^d-U_2^d)\,dt\right).\,C_1^*(t) \qquad (23)''$$

Eliminant $C_1^*(t)$ entre ces deux équations, et utilisant l'approximation U_{12}^d = constante = V_{12}, puis choisissant pour instant t=0 l'instant correspondant à R=R_p c.a.d la loi $R-R_p = v.t$, on obtient l'équation différentielle, intégrable par la méthode de Laplace :

$$\frac{d^2C_{2,L}^*(t)}{dt^2} + i\alpha t\,\frac{dC_{2,L}^*(t)}{dt} + C_{2,L}^*(t)\left(\frac{V_{12}}{\hbar}\right)^2 = 0$$

où, après avoir remplacé les courbes $U_{1,2}^d(R)$ par les droites $U_{1,2}^{d,L} = U_1^d(R_p)-F_{1,2}.x$ avec $(dU_1^d{}_2/dR)_{R=R_p} = -F_{1,2}$ (les coefficients C_1^*, C_2^* sont alors remplacés par des coefficients $C_{1,L}^*$ et $C_{2,L}^*$, L rappelant que les potentiels correspondants sont linéarisés), on a posé :

$$U_2^{d,L} - U_1^{d,L} = \hbar\alpha t \qquad (30)$$

Posant : $C_{2,L}^*(t) = e^{At^2}W_2(t)$ et annulant le coefficient de dW/dt on obtient : $A=-i\frac{\alpha}{4}$

d'où :

$$C_{2,L}^*(t) = \exp\left(-i\frac{\alpha t^2}{4}\right).W_2(t) \qquad (31)$$

L'équation à laquelle satisfait la fonction W_2 : $d^2W_2/dt^2 + \frac{\alpha}{i}\left[i\frac{V_{12}^2}{\hbar^2\alpha} + \frac{1}{2} + \frac{i\alpha t^2}{4}\right]W_2 = 0$

peut être mise sous forme d'une équation de Weber:

$$\frac{d^2}{dz^2}W_2(z) + W_2(z)\left[n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4}\right] = 0 \qquad (32)$$

en posant : $z = e^{-i\pi/4}\sqrt{\alpha}\,t$, $n = i\frac{V_{12}^2}{\hbar^2\alpha} = i\frac{f^2}{\alpha}$ où $f=\frac{V_{12}}{\hbar}$

On pose encore:

$$n = \pm i\frac{f^2}{|\alpha|} = \pm i\gamma \quad \text{selon: } \alpha \gtrless 0 \text{ et }, \quad \gamma = \frac{V_{12}^2}{\hbar^2|\alpha|} \qquad (33)$$

De (30) on déduit:

$$|\alpha| = \frac{V\,|F_1-F_2|}{\hbar} \quad \text{d'où }, \quad \gamma = \frac{V_{12}^2}{\hbar V_R|\Delta F|} \qquad (34)$$

La solution de (32) est la fonction de Weber $D_n(z)$, uniforme dans tout le plan complexe.

Si $|\mathrm{Arg}.z| < 3\pi/4$, $D_n(z) \xrightarrow[|z|\to\infty]{} e^{-z^2/4}.z^n\left[1 - \frac{n(n-1)}{1\,z^2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.z^4} + \cdots\right]$

De plus :

$$D_n(z) = e^{in\pi}D_n(-z) + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(-n)}e^{i(n+1)\pi/2}D_{-n-1}(-iz)$$

L'équation (32) étant inchangée par la transformation $\left\{\begin{matrix} z \to \pm iz \\ n \to -n-1\end{matrix}\right\}$, les fonctions $D_{-n-1}(\pm iz)$ sont aussi solutions ; ces deux fonctions n'ayant pas un rapport constant, la solution générale de (32) s'écrit :

$$W_2(z) = A\,D_{-n-1}(iz) + B\,D_{-n-1}(-iz)$$

On cherche la solution asymptotique $C^*_{2L}(t=+\infty)$, $t=+\infty$ correspondant à $R \ll R_p$, qui satisfait aux deux conditions initiales, à $t=-\infty$ c.a.d en $R \gg R_p$:

$$C^*_{2L}(-\infty) = 0 \quad , \quad |C^*_{1L}(t=-\infty)| = 1 \qquad (35)$$

La première condition initiale donne $W_2(t=-\infty) = 0$. Posons $\rho = |z|$, quantité sans dimension. Si $t \to -\infty$, $z \to -\exp(-\frac{i\pi}{4})\sqrt{\alpha}\,|t|$ d'où :

Si $\alpha > 0$: $z \to -e^{-i\pi/4}.\rho \Rightarrow -z \to e^{-i\pi/4}.\rho$

Si $\alpha < 0$: $z \to -e^{+i\pi/4}.\rho \Rightarrow +z \to e^{-3i\pi/4}.\rho$

La fonction $D_{-n-1}(iz)$ est une solution s'annulant pour $\rho \to \infty$ dans la direction $e^{-3i\pi/4}$ et $e^{-i\pi/4}$; par suite, c'est la solution correspondant à $C^*_{2L}(-\infty)=0$ pour $\alpha < 0$: $A=A_-$, $B=0$.
De même $D_{-n-1}(+iz)$ s'annulant pour $\rho \to \infty$ dans la direction $z = \rho e^{-i\pi/4}$, $D_{-n-1}(-iz)$ s'annule pour $-z = \rho e^{-i\pi/4}$ et donc est la solution correspondant à $C^*_{2L}(-\infty)=0$ pour $\alpha > 0$: $A=0$, $B=A_+$.

Donc
$$W_2(z) = A_\pm D_{-n-1}(\mp iz) \qquad \text{selon } \alpha \gtrless 0 \qquad (36)$$

Les constantes $A_\pm$ se déterminent à partir de la deuxième condition : $|C^*_{1L}(-\infty)|=1$
(23)" donne : $C^*_{1L}(t) = -\frac{i\hbar}{V_{12}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int (U_2^{dL} - U_1^{dL})dt\right).\frac{d\,C^*_{2L}(t)}{dt} = -i/\rho \cdot \exp\left(+\frac{i\alpha t^2}{2}\right)\frac{d\,C^*_{2L}(t)}{dt}$.

Avec : $C^*_{2L}(t) = e^{-i\alpha t^2/4} A_\pm D_{-n-1}(\mp iz)$, $d/dt = |\sqrt{\alpha}|\, d/d\rho$ on a :

$$D_n(z) \sim e^{-z^2/4} z^n \Longrightarrow \begin{cases} D_{-n-1}(-iz) = D_{-n-1}(i\rho e^{-i\pi/4}) = e^{-i\rho^2/4}.e^{-i(n+1)\pi/4}.\rho^{-n-1} & , \alpha > 0 \\ D_{-n-1}(+iz) = D_{-n-1}(i\rho e^{-3i\pi/4}) = e^{i\rho^2/4}.e^{+i(n+1)\pi/4}.\rho^{-n-1} & , \alpha < 0 \end{cases}$$

d'où : $C^*_{1L}(t) = -\frac{i}{\rho} e^{i\alpha t^2/2} A_\pm \left[-\frac{i\alpha t}{2} \mp \frac{i\rho|\sqrt{\alpha}|}{2} - \frac{(n+1)\sqrt{|\alpha|}}{\rho}\right] e^{-i\alpha t^2/4} e^{\mp i\rho^2/4} e^{\mp i(n+1)\pi/4} \rho^{-n-1}$

$$C^*_{1L}(-\infty) = -\frac{i}{\rho} A_\pm \left[-i|\sqrt{\alpha}|\right] e^{\mp i(n+1)\pi/4} \rho^{-n} \quad , \quad \mp i n\frac{\pi}{4} = +\gamma\frac{\pi}{4}.$$

soit : $|A_\pm| = \sqrt{\gamma}\, e^{-\pi\gamma/4}$ et $W_2(z) = \sqrt{\gamma}\, e^{-\pi\gamma/4} D_{-n-1}(\mp iz)$ $\alpha \gtrless 0$ (37)

$C^*_{2L}(+\infty)$ s'obtiendra à partir du comportement asymptotique de $D_{-n-1}(\mp iz)$ à la limite $t \longrightarrow +\infty$. On a :

$z = e^{-i\pi/4}\sqrt{\alpha}\,t$ et
Si $\alpha > 0$: $-iz = i\rho e^{3i\pi/4}$, $\rho \xrightarrow[t\to+\infty]{} +\infty$
Si $\alpha < 0$: $+iz = i\rho e^{i\pi/4}$, $\rho \xrightarrow[t\to+\infty]{} +\infty$

A partir de: $D_n(z) = e^{-z^2/4}.z^n\left\{1 - \frac{n(n+1)}{2z^2} + \cdots\right\} - \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(-n)} e^{in\pi + z^2/4} z^{-n-1}\left\{1 + \frac{(n+1)(n+2)}{2z^2} + \cdots\right\}$, $\arg z \in [\frac{\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}]$
on a :

Si $\alpha > 0$: $D_{-n-1}(-iz) = D_{-n-1}(i\rho e^{3i\pi/4}) \approx e^{-i\rho^2/4}\rho^{-n-1} e^{+3(\frac{\pi}{4}(n+1)} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{+i\rho^2/4}\rho^n e^{+in\frac{\pi}{4}}$

Si $\alpha < 0$: $D_{-n-1}(+iz) = D_{-n-1}(i\rho e^{i\pi/4}) \approx e^{+i\rho^2/4}\rho^{-n-1} e^{-3i\frac{\pi}{4}(n+1)} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{-i\rho^2/4}\rho^n e^{-in\frac{\pi}{4}}$

On en déduit:
$$C^*_{2L}(t) = e^{-i\alpha t^2/4} W_2(z) \approx e^{-i\alpha t^2/4}.\sqrt{\gamma}.e^{-\pi\gamma/4}\left\{e^{\mp i\frac{\rho^2}{4}}\rho^{-n-1} e^{\pm\frac{3}{4}i\pi(n+1)} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(1+n)} e^{\pm i\frac{\rho^2}{4}} e^{\pm i\frac{n\pi}{4}}.\rho^n\right\} \qquad (38)$$

d'où :
$$|C^*_{2L}(+\infty)| = \frac{\sqrt{2\pi\gamma}}{|\Gamma(1+n)|} e^{-\frac{\pi\gamma}{2}}$$

Or : $\Gamma^*(1+i\gamma) = \Gamma(1+i\gamma)^*$ et en utilisant les propriétés de la fonction Γ :

$$|\Gamma(1+n)| = \left[\Gamma(1+i\gamma)\Gamma(1-i\gamma)\right]^{1/2} = \left[i\gamma.\Gamma(i\gamma).(-i\gamma)\Gamma(-i\gamma)\right]^{1/2} = \gamma|\Gamma(i\gamma)|^{1/2}$$
$$= \gamma\left(\frac{\pi}{\gamma\,\mathrm{sh}(\pi\gamma)}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi\gamma}{e^{\pi\gamma} - e^{-\pi\gamma}}\right)^{1/2}$$

d'où finalement les amplitudes après un passage au point de croisement R_p, l'état initial étant l'état U_1^{dL} ($|C^*_{1L}|$ se déduit de $|C^*_{2L}|$ en utilisant la conservation du nombre de particules) :

$$|C^*_{2L}(\infty)| = \sqrt{1 - e^{-2\pi\gamma}} \quad , \quad |C^*_{1L}(\infty)| = \left[1 - |C^*_2(\infty)|^2\right]^{1/2} = e^{-\pi\gamma}$$

avec
$$\gamma = \frac{V_{12}^2}{\hbar v\,|\Delta F|} \qquad (39)$$

Tel est le résultat obtenu par Zener (1932).

La démonstration de Zener nous donne les modules des amplitudes pour $R \ll R_p$ mais ne donne aucun renseignement sur les phases de ces amplitudes.

Supposons que $C^*_{1L}(+\infty) = \exp.(-\pi\gamma)$ en module et phase , c'est à dire que l'on attribue tout le déphasage à l'amplitude sortant sur le chemin adiabatique associé à l'état initial. Autrement dit , on va calculer la différence de phase entre les deux amplitudes finales et non leurs phases absolues. Soit φ le déphasage cherché; on posera donc:

$$C^*_{2L}(+\infty) = \left[\lim_{t\to\infty} C^*_2(t)\right] e^{-i\delta\varphi} \equiv |C^*_{2L}(+\infty)|\, e^{-i\varphi}$$

D'après l'équation (38) , on a :

$$C^*_{2L}(+\infty) = e^{-i\delta\varphi} \lim_{t\to+\infty} e^{-i\alpha t^2/4}\sqrt{\gamma}\, e^{-\pi\gamma/4}\left\{e^{\mp i\rho^2/4} e^{\pm 3/4\, i\pi(n+1)}\rho^{-n-1} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{\pm i\frac{n\pi}{4}} \pm i\rho^2/4\ \rho^n\right\}$$

La deuxième équation (23") donne alors :

$$C^*_{1L}(+\infty) = -\frac{i}{f}\lim_{t\to\infty} e^{i\alpha t^2/2}\frac{d\,C^*_{2L}(t)}{dt}$$

$$e^{-\pi\gamma} = -\lim_{t\to\infty}\left\{ i\, e^{-i\delta\varphi} e^{-\pi\gamma/4} e^{\pm i\rho^2/2}\left[\mp i\rho.\rho^{-n-1}.e^{\mp i\rho^2/2} e^{\pm 3i\frac{\pi}{4}(n+1)} - (n+1)\rho^{-n-2}.e^{\mp i\rho^2/2} e^{\pm 3i\frac{\pi}{4}(n+1)} + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(n+1)} e^{\pm\frac{in\pi}{4}}\rho^n.\frac{n}{\rho}\right]\right\}$$

Quand $\rho\to\infty$, seul le premier terme ne tend pas vers zéro et la phase du second membre devant être nulle , on en déduit $\delta\varphi$:

$$C^*_{2L}(+\infty) = \frac{\pm\sqrt{2\pi\gamma}}{\Gamma(1\pm i\gamma)} e^{-\pi\gamma/2}.e^{\pm i\,(\pi/4 + \gamma\,\mathrm{Log}\,\rho^2)} \quad , \alpha \gtrless 0$$

$$C^*_{1L}(+\infty) = \exp.(-\pi\gamma) \qquad (40)$$

Sous cette forme , les amplitudes de transition ne sont pas utilisables dans un problème de collision (d'ailleurs la phase de $C^*_{2L}(+\infty)$ diverge comme $\mathrm{Log}\rho^2$) car elles représentent la somme des systèmes qui aboutissent à un état final donné pour un état initial donné quels qu'aient été les chemins suivis entre t=-∞ et t = +∞ et quel qu'ait été le nombre de transitions intermédiaires subies avant de rester définitivement dans un état final donné. Pour utiliser des expressions du type(40) dans un problème de collision , il est nécessaire de faire figurer explicitement dans la fonction d'onde électronique les phases développées le long des vrais potentiels U_1^d , c.a.d de faire figurer les facteurs $\exp.(-\frac{i}{\hbar}\int U_1^d(t)dt)$;autrement dit ,il est nécessaire d'assigner un chemin diabatique aux systèmes qui sont finalement dans l'état U_1^d et un chemin adiabatique aux systèmes qui sont finalement dans l'état U_2^d. En utilisant les formes asymptotiques des solutions de l'équation de Weber, équation établie en remplaçant les vraies courbes diabatiques U_1^d par des potentiels linéaires : $U_1^{d.L} = U_p(R_p) - F_{1,2}.x$ on suppose implicitement que toutes les transitions ont eu lieu avant que l'on atteigne les valeurs de $x = R - R_p$ où les vraies courbes diabatiques commencent à s'écarter de leur approximation linéaire, ces valeurs de x devant être de l'ordre de celles où les courbes diabatiques et adiabatiques se raccordent puisque V_{12} est supposé jouer un rôle négligeable hors de la zone de transition ΔR ; supposant de plus que la vitesse radiale est une constante ($R = v.t$), on suppose que les points tournants $R_{t1,2}$ sont assez éloignés de R_p pour que $R_p - R_{t1,2} \gg \Delta R$ si bien que le modèle de Zener implique que v soit constante seulement dans ΔR et, hors de ΔR , le déphasage associé au mouvement sur les vraies courbes de potentiel pourra être calculé par les méthodes usuelles (à l'aide de l'intégrale d'action classique par exemple).

Pour l'instant , la fonction d'onde électronique dans le modèle de Zener s'écrit :

$$\Psi^*(r,\infty) = C^*_{1L}(+\infty)\,\Psi_1^d(r,\infty) + C^*_{2L}(+\infty)\,\Psi_2^d(r,\infty).\exp\left(+\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(U_2^{d.L} - U_1^{d.L})dt\right) \quad \text{où:} \int_0^{t\to\infty}(U_2^{d.L} - U_1^{d.L})dt = \frac{\alpha t^2}{2}$$

en prenant pour origine des phases la phase de l'onde qui a suivi le chemin diabatique linéaire $U_1^{d.L}$(α est négatif dans le cas présent) ou en orientant momentanément la figure au verso de sorte que l'état $U_1^{d.L}$ soit horizontal.On veut maintenant utiliser la fonction précédente pour décrire semi-classiquement la collision , c.a.d en faisant intervenir les vrais potentiels adiabatiques ou diabatiques , en l'écrivant sous la forme:

$$\Psi^*(r,t) = C_1^*(+\infty)\Psi_1^d(r,t)\, e^{i/\hbar\int_{-\infty}^{t} U_1^d\, dt} + C_2^*(+\infty)\Psi_2^d(r,t)\, e^{i/\hbar\int_{-\infty}^{t} U_1^d\, dt}$$

où t est un instant ultérieur à l'instant $t_\infty \simeq 2V_{12}/\hbar\alpha$ où l'on sort de la zone de transition . Les coefficients C_1^* et C_2^* se déduisent des coefficients C_{1L}^*, $C_{2L}^*\exp(i\alpha t^2/2)$

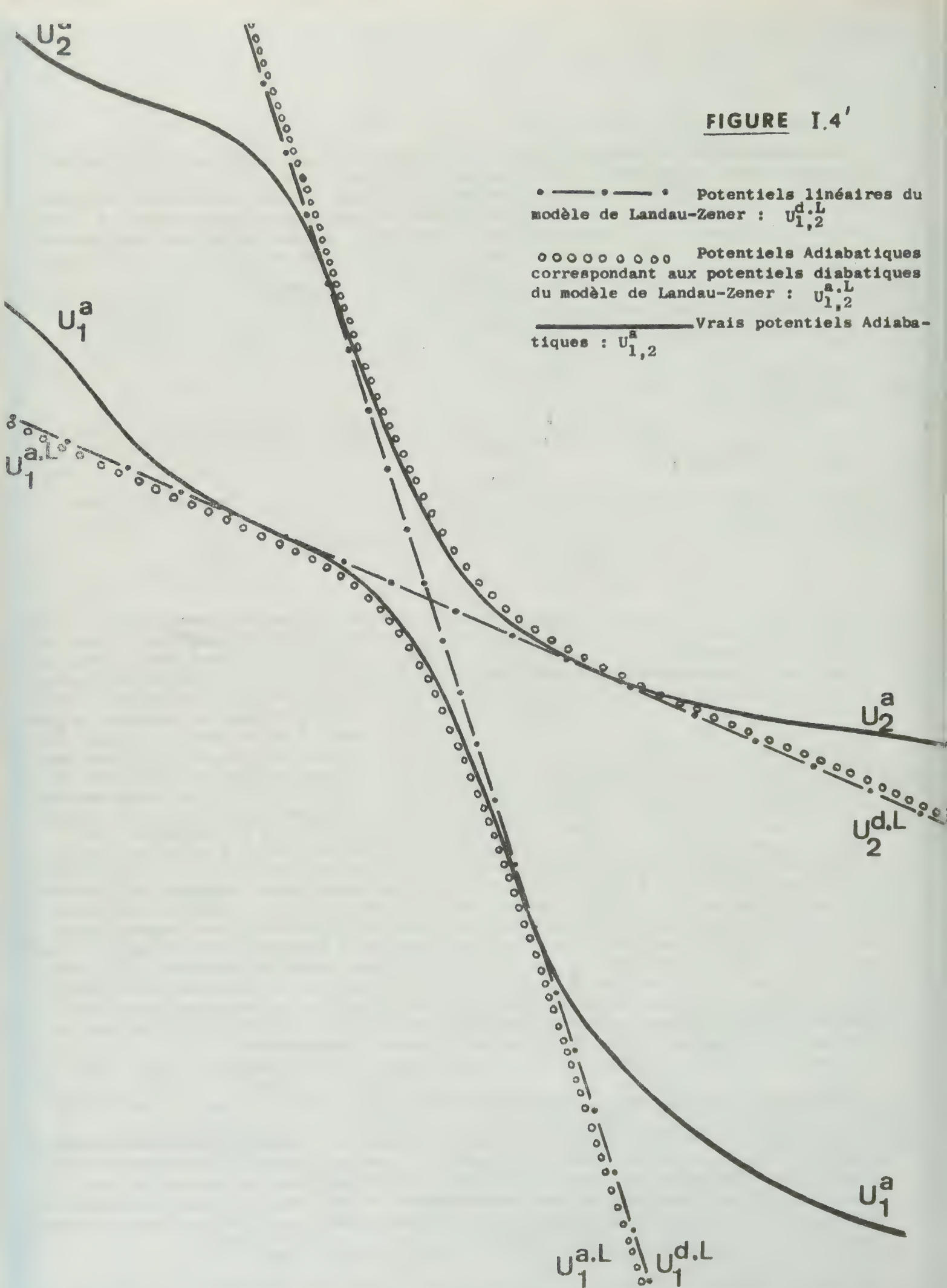


FIGURE I.4'

• —— • —— • Potentiels linéaires du modèle de Landau-Zener : $U_{1,2}^{d.L}$

oooooooo Potentiels Adiabatiques correspondant aux potentiels diabatiques du modèle de Landau-Zener : $U_{1,2}^{a.L}$

———— Vrais potentiels Adiabatiques : $U_{1,2}^{a}$

en éliminant de ces derniers les déphasages correspondant aux mouvements sur $U_1^{d.L}$ (pour C_{1L}) et sur $U_2^{a.L}$ (pour C_{2L}). Comme l'origine des phases dans $\Psi^*(r,\infty)$ est celle de l'onde qui a suivi $U_1^{d.L}$, on a : $C_{1L}^* = C_1^*$; pour obtenir C_2^*, il suffit de retrancher de $C_{2L}^* e^{i\alpha t^2/2}$ l'avance de phase d'une onde qui a suivi $U_1^{a.L}$ par rapport à une onde qui a suivi $U_1^{d.L}$. L'équation des courbes $U_{1,2}^{a.L}$ est donnée par (20) et l'avance de phase s'écrit :

$$\frac{1}{\hbar}\int_{-t}^{+t}(U_1^{a.L}-U_1^{d.L})dt = \frac{1}{2\hbar}\int_{-t}^{+t}(U_1^{a.L}-U_2^{a.L})dt = -\frac{1}{2\hbar}\int_{-t}^{+t}\left[(\Delta F.x)^2+4V_{12}^2\right]^{1/2}.dt \qquad (\text{où } \Delta F.x = \hbar\alpha t)$$

$$= -\frac{2V_{12}^2}{\hbar^2\alpha}\left[\left(\frac{\hbar\alpha t}{2V_{12}}\right)^2\left(1+\frac{4V_{12}^2}{\hbar^2\alpha^2t^2}\right)^{1/2}+\frac{1}{2}\,\mathrm{Log}\left(\frac{1+\left[1+\frac{4V_{12}^2}{\hbar^2\alpha^2t^2}\right]^{1/2}}{-1+\left[1+\frac{4V_{12}^2}{\hbar^2\alpha^2t^2}\right]^{1/2}}\right)\right] \underset{t>t_\infty}{\approx} -\frac{1}{2}\alpha t^2 - \frac{V_{12}^2}{\hbar^2\alpha} - \frac{V_{12}^2}{\hbar^2\alpha}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\hbar\alpha t}{V_{12}}\right)^2 + O\left(\frac{1}{t^2}\right)$$

Comme on est dans le cas $\alpha<0$, on a : $\gamma = -V_{12}^2/\hbar\alpha$ et $\rho^2 = -\alpha t^2$ d'où l'avance de phase:

$$\varphi' = -1/2.\alpha t^2 + \gamma\mathrm{Log}\rho^2 + \gamma - \gamma\mathrm{Log}\gamma \quad (\alpha<0)$$

Retrancher φ' de $C_{2L}.\exp(-1/2.i\alpha t^2)$, c'est ajouter φ' à $C_{2L}^*.\exp(+1/2.i\alpha t^2)$ d'où finalement :

$$C_2^*(\infty) = \pm\frac{\sqrt{2\pi\gamma}}{\Gamma(1\pm i\gamma)}.e^{-\pi\gamma/2}.e^{\pm i\left(\pi/4+\gamma\mathrm{Log}\gamma-\gamma\right)},\ \alpha\gtrless 0 \qquad ; \qquad C_2^*(-\infty)=0 \qquad (42)$$

$$C_1^*(\infty) = \exp(-\pi\gamma) \qquad |C_1^*(-\infty)|=1$$

Si $\gamma \gg 1$, ce qui suppose V_{12} grand et v petit mais suffisant pour être constant dans ΔR le croisement est totalement adiabatique et $C_2^*(+\infty)$ doit tendre vers 1, ce que l'on peut vérifier en utilisant la forme asymptotique de $\Gamma(i\gamma)$: $\Gamma(i\gamma)\approx(i\gamma)^{i\gamma-1/2}e^{i\gamma}\sqrt{2\pi}$ si $\gamma\gg1$.

Matrice de transition.

Posons $$a = \frac{\sqrt{2\pi\gamma}}{\Gamma(1+i\gamma)}\,e^{-\frac{\pi\gamma}{2}}.e^{+i\left(\frac{\pi}{4}+\gamma\mathrm{Log}\gamma-\gamma\right)} = |a|e^{i\varphi}\ ,\quad d = e^{-\pi\gamma} \qquad (43)$$

(a correspond à l'amplitude sur le chemin adiabatique , d sur le chemin diabatique)

Si $\alpha>0$: $C_2(+\infty) = +\frac{\sqrt{2\pi\gamma}}{\Gamma(1-i\gamma)}\,e^{-\pi\gamma/2}.e^{-i\left(\frac{\pi}{4}+\gamma\log\gamma-\gamma\right)} = +a^*$, $C_1(+\infty) = d$

Si $\alpha<0$: $C_2(+\infty) = -\frac{\sqrt{2\pi\gamma}}{\Gamma(1+i\gamma)}\,e^{-\pi\gamma/2}.e^{+i\left(\frac{\pi}{4}+\gamma\log\gamma-\gamma\right)} = -a$, $C_1(+\infty) = d$

La fonction d'onde électronique s'écrira après un passage en $R = R_p$ à $t=0$:

$$\Psi(r,t) = C_1(+\infty)\exp\left(-\tfrac{i}{\hbar}\int_0^t U_1^d\,dt\right)\Psi_1^d + C_2(+\infty)\exp\left(-\tfrac{i}{\hbar}\int_0^t U_1^a\,dt\right)$$

Considérons la figure I(4) ; soit $U_1^d \equiv U_1^a$ la voie d'entrée et soit t_p' l'instant de passage au point $R=R_p$ au cours du rapprochement des particules . Alors on est dans le cas $\alpha<0$:

$$\alpha = \frac{U_2^d - U_1^d}{\hbar(t-t_p')}$$

et les coefficients de Ψ juste après le passage en R_p seront $C_1(+\infty)=d$ et $C_2(+\infty) = -a$ pour les conditions initiales : $C_1(-\infty)=1$, $C_2(-\infty)=0$. Si on représente l'état initial par la matrice colonne $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$, on a :

$$\begin{pmatrix}C_1(+\infty)\\C_1(+\infty)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cdot & -a\\ \cdot & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},$$

Inverser les conditions initiales ($C_2(-\infty)=1$, $C_1(-\infty)=0$) revient à inverser le signe de α puisque α est défini par :

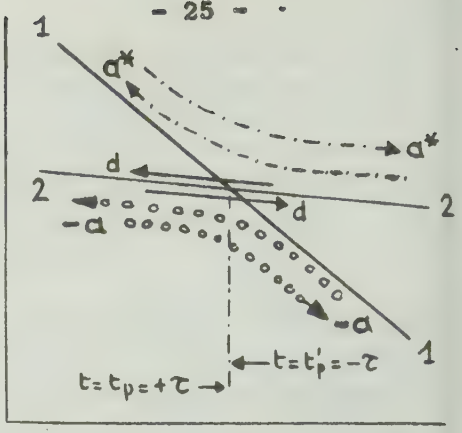
$$\alpha = \frac{U_j^d - U_i^d}{\hbar(t-t_p')}$$ où i indique "initial"

Les coefficients correspondant à $\alpha>0$ sont $+a^*$ et d d'où : $\begin{pmatrix}C_2(+\infty)\\C_1(+\infty)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}d & \cdot\\ a^* & \cdot\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$

On peut donc relier les amplitudes juste après croisement ($C_i(+\infty)$) aux amplitudes juste avant ($C_i(-\infty)$) par la matrice :

$$\begin{pmatrix}C_2(+\infty)\\C_1(+\infty)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}d & -a\\ a^* & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_2(-\infty)\\C_1(-\infty)\end{pmatrix} \qquad (44)$$

Cette matrice est unitaire comme il se doit (conservation du nombre de particules) Quand plusieurs croisements se succéderont ,il suffira de remarquer pour ne pas se tromper de ligne dans l'utilisation de cette matrice que la ligne supérieure donne l'amplitude après le croisement sur le niveau diabatique qui était le plus haut avant le croisement (sur la figure ci-contre le niveau U_2^d quand R décroit). Par exemple , pour l'onde revenant sur le niveau U_1^d après avoir été réfléchie en R_{t1} on a $\alpha = (U_2^d - U_1^d)/\hbar(t-t_p) > 0$, le niveau supérieur avant croisement étant U_1^d , et cette onde fournira une contribution a^*C_1 à la population de U_2 après $t=t_p$.
$(t>t_p)$



On a schématiquement la figure ci-contre .

Probabilité de transition pour un double passage en R_p.

Lors d'une collision , on passe en général deux fois par le point de croisement R_p , une fois à l'aller à l'instant $t=-\tau$ et une fois au retour à l'instant $t=+\tau$, $t=0$ étant l'instant correspondant au point tournant sur la trajectoire moyenne. Rappelons que dans le modèle de Landau-Zener , la vitesse est constante et égale à sa valeur en R_p si bien qu'il n'y a pas de points tournants du tout. Ici on supposera l'existence d'une trajectoire moyenne pour définir le point tournant $\tau=0$, étant bien entendu qu'il y a deux trajectoires (deux lois $R= f(t)$) , et deux points tournants et que l'on pourra toujours remplacer en fin de calcul les intégrales du type $\int_t^{t'} U_i dt$ par les intégrales d'action classiques sur les trajectoires réelles.

Soit 2ε le temps passé dans la région ΔR. Partant de l'état initial : $C_1(-\tau-\varepsilon)=1$, $C_2(-\tau-\varepsilon)=0$, on obtient les amplitudes juste après le croisement:

$$C_1(-\tau+\varepsilon)=d \ , \ C_1(-\tau-\varepsilon)=d \ , \ C_2(-\tau+\varepsilon)=-a\,C_1(-\tau,\varepsilon)=-a$$

La fonction d'onde électronique s'écrit donc:

$$\Psi = d\,\Psi_1^d\, e^{-i/\hbar\int_{-\tau}^{t} U_1^d dt} - a\,\Psi_2^d\, e^{-i/\hbar\int_{-\tau}^{t} U_2^d dt}$$

Pour $\tau = 0$, le mouvement nucléaire s'inverse et l'on obtient la fonction d'onde à $t = \tau - \varepsilon$:

$$\Psi(r,\tau-\varepsilon) = d\,\Psi_1^d\, e^{-i/\hbar\int_{-\tau}^{\tau-\varepsilon} U_1^d dt} - a\,\Psi_2^d\, e^{-i/\hbar\int_{-\tau}^{\tau-\varepsilon} U_2^d dt}.$$

La composante en Ψ_1^d de Ψ est transférée sur le niveau U_2^d à $t=\tau+\varepsilon$ avec le coefficient a^* et la composante en Ψ_2^d de Ψ est transférée sur le niveau U_2^d à $t=\tau+\varepsilon$ avec le coefficient d.

On a donc à $t=\tau+\varepsilon$ pour composante de Ψ_2^d , c'est à dire pour l'amplitude sur l'état excité U_2^d:

$$C_2(\tau+\varepsilon) = a^*.d.\exp\left(-\tfrac{i}{\hbar}\int_{-\tau}^{+\tau} U_1^d dt\right) - a.d.\exp\left(-\tfrac{i}{\hbar}\int_{-\tau}^{+\tau} U_2^d.dt\right)$$

Avec $a = |a|.e^{i\varphi}$, $\varphi = [\pi/4 + \gamma\log\gamma - \gamma - \mathrm{Arg}\,\Gamma(1+i\gamma)]$ on a:

$$C_2(\tau+\varepsilon) = |a|\,e^{-i\varphi}.d.\exp\left(-i/\hbar\int_{-\tau}^{+\tau} U_1^d dt\right) - |a|.e^{+i\varphi}.d.e^{-i/\hbar\int_{-\tau}^{+\tau} U_2^d.dt}$$

d'où la probabilité d'excitation:

$$|C_2(\tau)|^2 = |a|^2|d|^2\left|\left[e^{-i\varphi - i/\hbar\int_{-\tau}^{+\tau} U_1^d.dt} - e^{+i\varphi - i/\hbar\int_{-\tau}^{+\tau} U_2^d.dt}\right]\right|^2$$

Si $d^2 = e^{-2\pi\gamma} = p$, probabilité de suivre le chemin diabatique pour un passage,

$$|C_2(\tau)|^2 = (1-p)\,p\left|\left(e^{-i/\hbar\int_0^{\tau} U_1^d dt - i/\hbar\int_0^{\tau} U_2^d dt}\right)\left(e^{-i\varphi - i/\hbar\int_0^{\tau} U_1^d dt + i/\hbar\int_0^{\tau} U_2^d dt}\right.\right.$$
$$\left.\left. - e^{+i\varphi + i/\hbar\int_0^{\tau} U_2^d dt - i/\hbar\int_0^{\tau} U_1^d dt}\right)\right|^2$$
$$= 4p(1-p)\sin^2\left[-\varphi + \frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau}(U_2^d - U_1^d)\,dt\right]$$

soit :

$$\boxed{P_{12} = 4p(1-p)\sin^2\left[\mathrm{Arg}\,\Gamma(1+i\gamma) + \gamma - \gamma\log\gamma - \frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau}(U_2^d - U_1^d)\,d\tau\right]} \quad (45)$$

Avec : $\mathrm{Arg}\,\Gamma(1+i\gamma) = \mathrm{Arg}[i\gamma\,\Gamma(i\gamma)] = \pi/2 + \mathrm{Arg}\,\Gamma(i\gamma)$, on retrouve un résultat indiqué par Thorson et Délos (1972)

Si γ est petit (V_{12} petit et v suffisamment grand) , le déphasage dû à la transition tend vers $\pi/4$ et:

$$p(1-p) \longrightarrow 2\pi\gamma$$

On retrouve alors le résultat obtenu dans le cadre de la théorie des perturbations, pour $\Delta F = (F_1 - F_2) > 0$, si l'on remplace :

$\frac{1}{\hbar}\int_0^{\tau}(U_2^d - U_1^d)\,dt$ par les intégrales d'action $\int_{R_{T_1}}^{R_p} K_1(R)\,dR - \int_{R_{T_2}}^{R_p} K_2(R)\,dR.$

$$P_{12} = 8\pi\gamma \sin^2\left(-\frac{\pi}{4} + \int_{R_{T_1}}^{R_p} K_1 dR - \int_{R_{T_2}}^{R_p} K_2 dR\right) \Rightarrow \frac{8\pi V_{12}^2}{\hbar v |\Delta F|} \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \int_{R_{T_1}}^{R_p} K_1 dR - \int_{R_{T_2}}^{R_p} K_2 dR\right) \quad (46)$$

_ Le cas où γ est grand correspond à V_{12} grand (Courbes adiabatiques bien séparées : $\Delta E = 2V_{12}$) ou à ΔF petit (Pseudo-croisement peu accusé) c'est à dire en fin de comptes à un croisement mal localisé(La largeur de la zone de transition $\delta R = \frac{2V_{12}}{\Delta F}$ est grande) .

Il se peut aussi que γ devienne grand si v tend vers O ; dans tout ce qui précède v est en réalité la vitesse nucléaire radiale au point de croisement , vitesse d'un mouvement unidimensionnel dans le potentiel effectif $U_1^d(R_p) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R_p^2}$. Le cas où v tend vers O correspond donc au seuil de transition $\ell = \ell_m$ où ℓ_m est tel que :

$E - U_1^d(R_p) - \ell_m(\ell_m+1)/2\mu R_p^2 = 0$. Les points tournants sont alors proches du point de croisement et on ne peut plus faire l'hypothèse d'une vitesse constante dans la zone de transition. Néanmoins dans le cas où V_{12} est petit, on pourra utiliser l'expression (9) où P_{12} est représentée par une fonction d'Airy .

Si γ est grand , la phase associée à la transition tend vers O ; en effet , utilisant la formule de Stirling , on a :

$$\mathrm{Arg}\,\Gamma(1+i\gamma) = \mathrm{Arg}(i\gamma) + \mathrm{Arg}\,\Gamma(i\gamma) \longrightarrow \frac{\pi}{2} - \gamma - \frac{\pi}{4} + \gamma \log\gamma$$

d'où : $\mathrm{Arg}\,\Gamma(1+i\gamma) + \gamma - \gamma\log\gamma - \frac{\pi}{4} \longrightarrow 0$

La figure (I.5) montre la probabilité P_{12} en fonction du paramètre $v_R/v_0 = \frac{1}{2\pi\gamma}$ moyennée sur les oscillations.

La figure (I.6) donne l'évolution du déphasage associé à la transition proprement dite en fonction de γ

FIGURE I.5

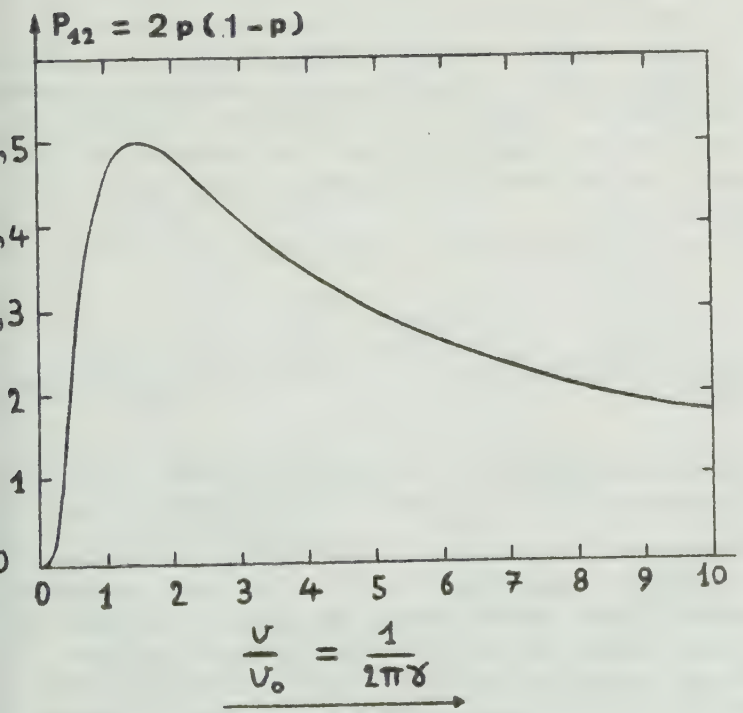
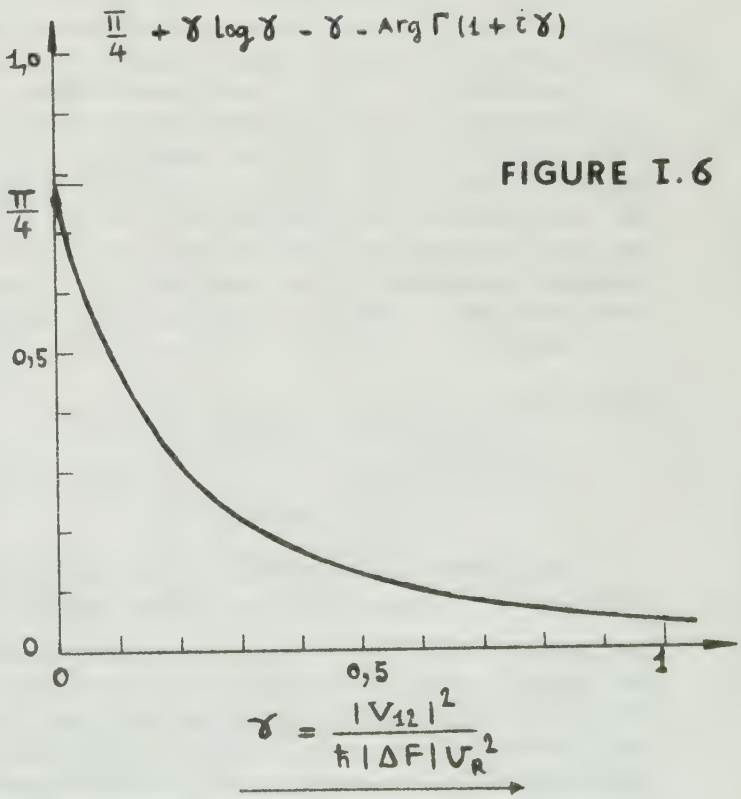


FIGURE I.6



§ III .- S.E.D ET S.E.T INELASTIQUES DANS UNE APPROXIMATION A DEUX ETATS

Les conditions d'application d'une approximation à deux états sont sensiblement remplies pour les processus d'excitation :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s^2) \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^3S \quad - 19,8 \text{ eV}$$
$$H_e^+(1s) + N_e(2p^6) \longrightarrow H_e^+(1s) + N_e(2p^5 3s) \quad - 16,85 \text{ eV}$$

Si S est la matrice de diffusion qui transforme une onde convergente en onde divergente, l'amplitude de diffusion inélastique est donnée (Landau-Lifchits §.141)par:

$$f_{12}(\theta) = \frac{1}{2i\sqrt{K_1 K_2}} \sum_\ell (2\ell+1)\, S_{12}^\ell\, P_\ell(\cos\theta) \qquad (47)$$

Les S.E.D et S.E.T sont respectivement données par :

$$\frac{d\sigma_{12}(\theta)}{d\Omega} = \frac{K_2}{K_1} \left| f_{12}(\theta) \right|^2 \quad , \quad \sigma_{12} = \frac{\pi}{K_1^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left| S_{12}^\ell \right|^2 \qquad (48)$$

En vertu de l'unitarité de la matrice S (conservation du nombre de particules), on a : $\sum_p S_{mp}^* S_{np} = \delta_{mn}$, soit dans une approximation à deux états :

$$|S_{11}|^2 = 1 - |S_{11}|^2 \quad , |S_{21}|^2 = 1 - |S_{22}|^2 \quad , \quad S_{11}^* S_{21} + S_{12}^* S_{22} = 0$$

La matrice S est de plus symétrique (symétrie du processus de diffusion vis à vis de l'inversion du temps) : $S_{12} = S_{21}$. Si $2\delta_1$, $2\delta_2$, δ' sont les phases de S_{11}, S_{22} et S_{12} , la troisième relation d'unitarité donne:

$$e^{i(\delta' - 2\delta_1)} + e^{i(2\delta_2 - \delta')} = 0 \implies \delta' = \delta_1 + \delta_2 + \pi/2$$

d'où :

$$S_{11} = \left[1 - |S_{12}|^2\right]^{1/2} e^{2i\delta_1} \quad , \; S_{22} = \left[1 - |S_{12}|^2\right]^{1/2} e^{2i\delta_2} \quad , \; S_{12} = -i\,|S_{12}|\, e^{i(\delta_1+\delta_2)}$$

La matrice S est reliée au comportement asymptotique des solutions des équations radiales couplées décrivant le mouvement nucléaire (ou des équations semi-classiques qui leur sont équivalentes) , le terme de couplage étant V_{12} pour des états diabatiques.

Si on suppose le couplage faible , on peut considérer que les phases $2\delta_1$, $2\delta_2$ de S_{11} et S_{22} correspondent aux déphasages lors de la diffusion par les potentiels U_1^d et U_2^d respectivement, déphasages donnés par le comportement asymptotique des solutions des équations radiales découplées.

La quantité $|S_{12}^\ell|^2$ est précisément la probabilité de transition $P_{12}(\ell)$ que l'on a calculée au § II en remplaçant les vrais éléments matriciels $U_{ij}^d(R)$ par des droites pour les potentiels et une constante pour l'interaction. Pour les deux exemples de processus d'excitation cités au début de ce paragraphe, une comparaison des résultats donnés par la relation (45) d'une part et par l'intégration numériquedes équations couplées avec les vrais potentiels ou par la méthode D.W (cette dernière est très proche de la méthode conduisant à la relation (9)) montre que la formule de Landau-Zener donne de bons résultats (Nikitin- Reznikov); figure (I.3) .

Posons :

$$\tau(\ell) = \int_{R_{T_1}}^{R_p} K_1\, dR - \int_{R_{T_2}}^{R_p} K_2\, dR + \operatorname{Arg}\Gamma(1+i\gamma) + \gamma - \gamma\log\gamma - \frac{\pi}{4} \qquad (49)$$

Par suite :

$$S_{12}^\ell = 2i\sqrt{P(1-P)}\,\sin\tau\; e^{i(\delta_1+\delta_2)} \quad , \quad P = e^{-2\pi\gamma}$$

$$f_{12}(\theta) = \frac{1}{2i\sqrt{K_1 K_2}} \sum_\ell (2\ell+1)\sqrt{P(1-P)} \left[e^{i(\delta_1+\delta_2+\tau)} - e^{i(\delta_1+\delta_2-\tau)} \right] P_\ell(\cos\theta) \qquad (50)$$

Utilisant pour calculer δ_1 et δ_2 la même approximation que celle utilisée pour calculer τ (on prend les phases quasi-classiques $\delta_1 = \int_{R_{T_1}}^{\infty} K_1 dR$, $\delta_2 = \int_{R_{T_2}}^{\infty} K_2 dR$) , on obtiendra par (50) l'expression SEMI-QUANTIQUE de l'amplitude de diffusion inélastique: Les phases sont classiques mais on garde une somme quantifiée sur ℓ . Les deux exponentielles de (50) traduisent le fait que l'onde ℓ peut suivre deux trajets au cours de la collision : $\delta_1 + \delta_2 + \tau$ correspond à une transition "au retour" et $\delta_1 + \delta_2 - \tau$ à une transition "à l'aller", et ces trajets ont une probabilité P(1-P) d'être suivis . Ces trajets sont supposés suivis indépendamment l'un de l'autre ce qui nécessite $\tau \gg 2\pi$ ou encore que les points tournants R_{T_1} , R_{T_2} soient loins du point de croisement R_p, ces conditions n'étant pas remplies quand on se trouve au voisinage du seuil énergétique absolu ($\ell = 0$) ou du seuil angulaire à une énergie donnée.

A haute énergie , $E > E_{max}$ où la section efficace atteint son maximum et donc où ℓ_{max} peut prendre de grandes valeurs, on peut utiliser l'approximation quasi-classique (encore appelée semi-classique par F.T Smith) valable pour $\Theta\ell \gg 1$:

- La somme quantifiée sur ℓ est remplaçée par une intégrale.
- Les polynômes de Legendre $P_\ell(\cos\Theta)$ sont remplaçés par leurs expressions asymptotiques pour $\Theta\ell \gg 1$:

$$P_\ell(\cos\Theta) = \frac{\sin\left[(\ell+1/2)\Theta + \frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\frac{1}{2}(\ell+\frac{1}{2})\pi \sin\Theta}}$$

(50) se met ainsi sous la forme :

$$f_{12}(\Theta) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi K_1 K_2 \sin\Theta}} \int_0^\infty \sqrt{\ell+\tfrac{1}{2}}\sqrt{P(\ell)[1-P_\ell]} \left\{ e^{i(\alpha_+ + \tau)} - e^{i(\alpha_+ - \tau)} + e^{i(\alpha_- - \tau)} - e^{i(\alpha_- + \tau)} \right\} d\ell \qquad (51)$$

où : $\alpha_\pm = \delta_1 + \delta_2 \pm \left[(\ell+\tfrac{1}{2})\Theta + \frac{\pi}{4}\right]$

Une dernière approximation consiste à utiliser la méthode de la phase stationnaire pour intégrer (51) : Pour un angle Θ donné , les exponentielles oscillent vite en fonction de ℓ et elles ne donneront une contribution non nulle à l'intégrale que si il existe une valeur ℓ_i pour laquelle leurs exposants sont stationnaires. Dans le cas où les potentiels U_1^d et U_2^d sont répulsifs, Θ est positif et la phase $\delta_1+\delta_2$ est donc croissante; comme par ailleurs $\tau \ll \delta_1+\delta_2$, seules les deux dernières exponentielles peuvent avoir une phase stationnaire .

Soit $\ell = \ell_1$ tel que $\frac{d}{d\ell}(\alpha_+ + \tau) = 0$ et $\ell = \ell_2$ tel que $\frac{d}{d\ell}(\alpha_- - \tau) = 0$. Alors :

$$\Theta = \left[\frac{d}{d\ell}(\delta_1+\delta_2+\tau)\right]_{\ell_1} = \left[\frac{d}{d\ell}(\delta_2+\delta_1-\tau)\right]_{\ell_2}$$

Il existe donc deux valeurs de ℓ, chacune associée à un trajet , donnant une contribution non nulle à l'intégrale et par suite la S.E.D sera oscillante en fonction de Θ ou de $\tau = E\Theta$ à E fixé . Ces oscillations portent le nom d'oscillations de Landau-Zener-Stueckelberg .

La S.E.D s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{12}(\Theta)}{d\Theta} = 2\pi\sin\Theta\,\frac{K_2}{K_1}\left|f_{12}(\Theta)\right|^2 = \frac{1}{K_1^2}\left|\left(\sqrt{(\ell+\tfrac{1}{2})P(1-P)}\right)_{\ell_2}\int_0^\infty e^{i(\alpha_- - \tau)}d\ell - \left(\sqrt{(\ell+\tfrac{1}{2})P(1-P)}\right)_{\ell_1}\int_0^\infty e^{i(\alpha_+ + \tau)}d\ell\right|^2$$

en sortant de sous le signe somme les facteurs $\sqrt{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}$ supposés lentement variables et en prenant leur valeur au point de phase stationnaire . Par ailleurs ; au voisinage des points de phasestationnaire , on peut développer les exposants des exponentielles sous la forme :

$$(\alpha_- \pm \tau)(\ell) = (\alpha_- \pm \tau)(\ell_{1,2}) + \frac{1}{2!}(\ell-\ell_{1,2})^2\left[\frac{d^2}{d\ell^2}(\alpha_- \pm \tau)\right]_{\ell=\ell_{1,2}}$$

Utilisant : $\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$, on obtient :

$$\frac{d\sigma_{12}(\Theta)}{d\Theta} = \frac{1}{K_1^2}\left|\left(\sqrt{(\ell+\tfrac{1}{2})(P(1-P))}\right)_{\ell_2}\sqrt{\frac{2i\pi}{(\alpha_-''-\tau'')_{\ell_2}}}\,e^{i(\alpha_- - \tau)_{\ell_2}} - \left(\sqrt{(\ell+\tfrac{1}{2})P(1-P)}\right)_{\ell_1}\sqrt{\frac{2i\pi}{(\alpha_-''+\tau'')_{\ell_1}}}\,e^{i(\alpha_+ + \tau)_{\ell_1}}\right|^2$$

$\alpha_-'' = \frac{d^2\alpha_-}{d\ell^2}$. Or : $\frac{1}{\sqrt{(\alpha_-''\pm\tau'')_{\ell_{1,2}}}} = \frac{1}{\sqrt{\pm|(\alpha_-''\pm\tau'')_{\ell_{1,2}}|}} = \frac{1}{\sqrt{|(\alpha_-''\pm\tau'')_{\ell_{1,2}}|}}\,e^{\frac{i}{2}\operatorname{Log}\frac{(\alpha_-''\pm\tau'')_{\ell_{1,2}}}{|(\alpha_-''\pm\tau'')_{\ell_{1,2}}|}}$

d'où en définitive :

$$\frac{d\sigma_{12}(\Theta)}{d\Theta} = \frac{2\pi}{K_1^2}\left|\left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''-\tau''|}\right)^{\frac{1}{2}}_{\ell_2} e^{i\Phi^-(\ell_2)} - \left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''+\tau''|}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i\Phi^+(\ell_1)}\right|^2$$

$$= \frac{2\pi}{K_1^2}\left[\left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''-\tau''|}\right)_{\ell_2} + \left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''+\tau''|}\right)_{\ell_1} - 2\left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''-\tau''|}\right)_{\ell_2}\left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''+\tau''|}\right)_{\ell_1}\cos(\Phi^-(\ell_2)-\Phi^+(\ell_1))\right]$$

où : $\Phi^\pm(\ell_{1,2}) = \left[\alpha_- \pm \tau + \frac{\pi}{4} + \frac{i}{2}\operatorname{Log}\frac{(\alpha_-''\pm\tau'')}{|\alpha_-''\pm\tau''|}\right]_{\ell=\ell_{1,2}}$ (52)

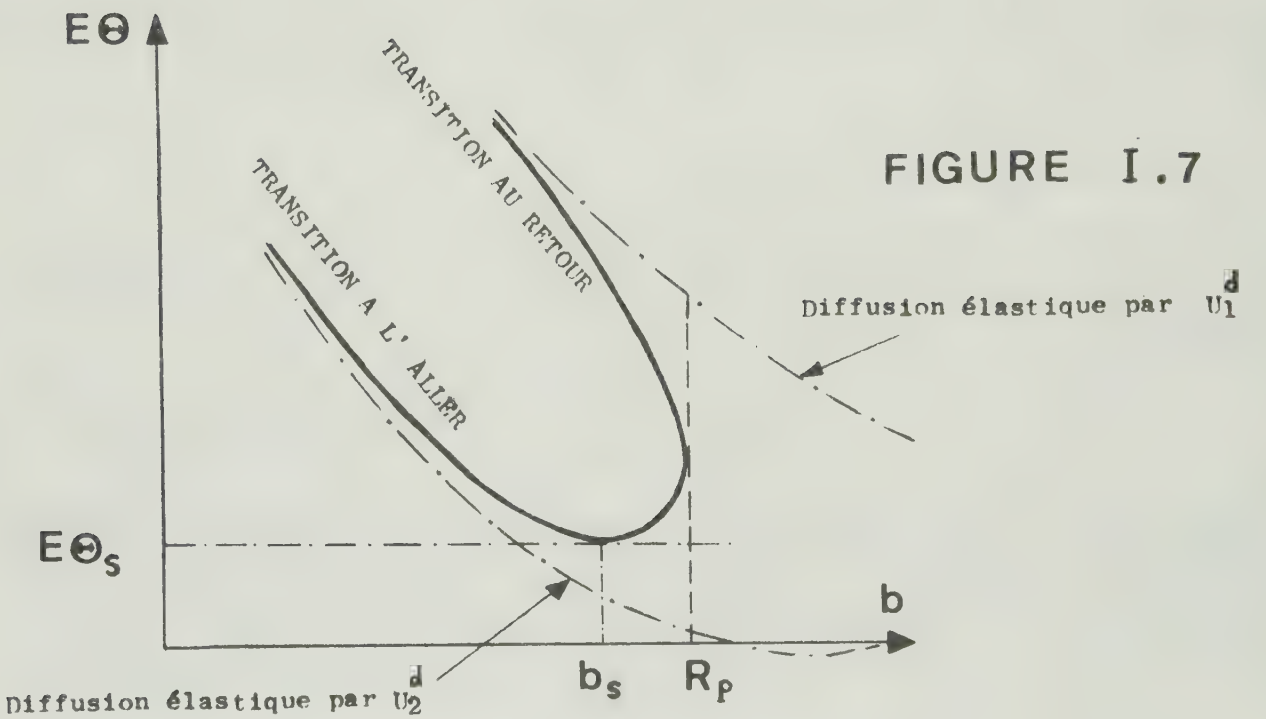

EΘ
TRANSITION AU RETOUR
TRANSITION A L' ALLER
Diffusion élastique par U_1^d
$E\Theta_s$
b
b_s
R_p
Diffusion élastique par U_2^d

FIGURE I.7

Ainsi $\frac{d\sigma_{12}(\theta)}{d\theta}$ oscille avec une période $2\pi / (\Phi^-(\ell_2) - \Phi^+(\ell_1))$ entre les deux enveloppes :

$$\left(\frac{d\sigma_{12}(\theta)}{d\theta}\right)_{sup,inf} = \frac{2\pi}{K_1^2}\left[\left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''_- - \tau''|}\right)^{1/2}_{\ell_2} \pm \left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})P(1-P)}{|\alpha''_- + \tau''|}\right)^{1/2}_{\ell_1}\right]^2$$

Toujours avec l'hypothèse que le moment angulaire nucléaire ℓ est grand , on peut poser si b est le paramètre d'impact :

$$(\ell + \tfrac{1}{2})\hbar = \mu v_1 b \quad \text{ou} \quad \ell + 1/2 = K_1 b$$

Lors de la diffusion par un seul potentiel, la S.E.D classique est donnée par:

$$\sigma^{cl} = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{db}{d\theta}\right|$$

où $\theta = f(b)$ est la "fonction de diffusion". Dans (52) , les quantités $|db/d\theta|$ apparaissent par l'intermédiaire des facteurs $|(\alpha''_- \pm \tau'')_{\ell_{1,2}}|$. On a donc deux fonctions de diffusion $\theta(\ell_1)$ et $\theta(\ell_2)$,ou si l'on préfère une fonction de diffusion à deux branches , chaque branche étant associée à l'un des trajets inélastiques. La S.E.D (52) peut être réécrite en faisant figurer explicitement les S.E.D classiques sous la forme:

$$\frac{d\sigma_{12}}{d\Omega} = \left| [P(1-P)\sigma^{cl}(\theta)]^{1/2}_{\ell_2} e^{i\Phi^-(\ell_2)} - [P(1-P)\sigma^{cl}(\theta)]^{1/2}_{\ell_1} e^{i\Phi^+(\ell_1)} \right|^2 \quad (53)$$

La fonction de diffusion présente la forme caractéristique de la figure (I.7) (c.f Olson-Smith 1971). La méthode de la phase stationnaire utilisée pour obtenir (52)ne peut être utilisée au voisinage de l'angle seuil θ_s (la dérivée seconde de la phase $(\alpha_- - \tau)$ s'annulant en ce point) .La fonction de diffusion au voisinage du seuil inélastique a une forme analogue à celle de la fonction de diffusion par un potentiel répulsif à courte distance et attractifà grande distance (Le potentiel $^2\Sigma^+_u$ fondamental de H^+_{e2} par exemple)au voisinage de l'angle Rainbow. La forme de la S.E.D au voisinage du seuil angulaire a été étudiée par Ovchinikova; la S.E.D "réduite" s'écrit sous une forme analogue à celle de l'effet Rainbow :

$$\rho_{12}(\theta) = \theta\sin\theta\,\frac{d\sigma_{12}}{d\Omega} = 4(2\pi\gamma(b_s))\,\frac{(E\Theta)\,b_s}{v_1^{1/3}}\left(\frac{d^2(E\Theta)^-}{db^2}\right)^{-2/3}_{b_s} \Phi^2\left(-\frac{2}{v_1^{2/3}}(E\Theta - E\Theta_s)\left(\frac{d^2(E\Theta)^-}{db^2}\right)^{-\frac{1}{3}}_{b_s}\right)$$

où $2\pi\gamma = \frac{2\pi V_{12}^2}{\hbar v_R|\Delta F|}$, $v_R = v_1\frac{\sqrt{R_p^2 - b^2}}{R_p}$ (54)

Cette relation est encore établie pour des énergies très supérieures à l'énergie de seuil absolu ;il ne faut pas confondre ces oscillations type Rainbow de la S.E.D en fonction de l'angle avec les oscillations de la probabilité de transition P_{12} en fonction de $(E - U_j^d)$ décrite par la relation (9) quand V_{12} est petit(Ces dernières ont été mises en évidence par J.N Murrell - J M Taylor dans la probabilité de prédissociation de la molécule O_2 étudiée en fonction de l'énergie de vibration dans l'état initial stable : Mol.Phys.16,609,1969.)

D'autres oscillations peuvent affecter la S.E.D inélastique , plus rapides que les oscillations de Stueckelberg : Si le système est symétrique (H^+_{e2} par exemple), seul l'état initial de symétrie g peut peupler par croisement un état de même symétrie se dissociant vers $H_e(2^3S)$, l'électron excité 2s ayant une chance égale de rester avec son ion d'origine(excitation directe) ou de partir avec l'ion incident (excitation avec échange): L'expression (52) est donc à multiplier par le facteur 1/4 . De plus , on ne peut distinguer l'ion initial diffusé à l'angle θ après avoir excité la cible de l'ion issu d'un échange de charge et diffusé à l'angle $(\pi - \theta)$. On doit donc remplacer dans l'expression (52) $f(\theta)$ (noté en l'occurence $f_g(\theta)$) par $f_g(\theta) + f_g(\pi-\theta)$. Ceci conduit aux oscillations dites "oscillations d'identité nucléaire".Ce type d'oscillations rapides est difficile à mettre en évidence expérimentalement à cause de la résolution angulaire et énergétique finie .

Enfin il est possible que l'état excité présente un puits à courte distance internucléaire (C'est le cas pour les deux processus de collision cités au début de ce paragraphe) . Alors si l'énergie de collision est suffisamment basse (ℓ_{max} assez petit pour que l'énergie centrifuge ne masque pas ce puit), le minimum de la fonction de diffusion correspond à un angle négatif. Ceci conduit à une interférence entre deux ondes: L'une , de petit ℓ ou b ,diffusée à l'angle $+\theta$, l'autre , avec un plus grand ℓ ou b , diffusée à l'angle $-\theta$. L'oscillation qui en résulte a été appelée par Olson "effet Rainbow (encore !) inélastique".

Section efficace totale d'excitation.

La section efficace totale d'excitation $\sigma_{12}(E)$ est donnée par la relation (48) où k_1 est le nombre d'onde des particules incidentes et S_{12}^{ℓ} l'élément matriciel relatif à la transition 1⟶2 de la matrice S diagonale en ℓ . Dans la gamme d'énergie où la théorie à deux états de Landau-Zener est applicable (il faut entre autre que ℓ_{max} soit grand) , le facteur $|S_{12}^{\ell}|^2$ est donné par (49) . Au voisinage du seuil énergétique absolu et dans le cas où V_{12} est petit , il serait préférable d'utiliser l'expression (9) pour représenter $|S_{12}^{\ell}|^2$. Utilisant (49) , les facteurs S_{12}^{ℓ} sont nuls pour $\ell > \ell_{max}$ dans le modèle de Landau-Zener et la S.E.T "semi-quantique" s'écrit :

$$\sigma_{12}(E) = \frac{4\pi}{K_1^2} \sum_{\ell=0}^{\ell_M} P(\ell)[1-P(\ell)] \sin^2\tau(\ell)$$

Considérant le cas ℓ_{max} grand, on remplace la somme sur ℓ par une intégrale et on posera $k_1 b = \ell + \frac{1}{2}$ d'où :

$$\sigma_{12}(E) = 8\pi \int_0^{b_M} b\,P(b)[1-P(b)] \sin^2\tau(b).db \qquad (55)$$

En général le sinus oscille rapidement en fonction de b et on peut remplacer le sinus carré par sa valeur moyenne $1/2$:

$$\overline{\sigma_{12}}(E) = 4\pi \int_0^{b_M} b\,P(b)[1-P(b)]\,db$$

où $P(b) = \mathrm{Exp}\left(\frac{-2\pi V_{12}^2(R_p)}{\hbar v_R |\Delta F|}\right)$ avec $v_R = v_1\left(1-\frac{U_1^d(R_p)}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1-\frac{b^2}{R_p^2(1-\frac{U_1^d(R_p)}{E})}\right)^{\frac{1}{2}}$

Posant : $x = \left[1-\frac{b^2}{R_p^2(1-\frac{U_1^d}{E})}\right]^{-\frac{1}{2}}$ et $\lambda = \frac{2\pi V_{12}^2(R_p)}{\hbar v_1 [1-\frac{U_1^d(R_p)}{E}]^{1/2}|\Delta F|}$

on a $P(b) = \mathrm{Exp}(-\lambda x)$ et $\overline{\sigma_{12}}(E) = 4\pi R_p^2\left(1-\frac{U_1^d(R_p)}{E}\right)G(\lambda)$ où $G(\lambda) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-\lambda x}(1-e^{-\lambda x})\,dx}{x^3}$

La fonction $G(\lambda)$ est tabulée ; elle admet un maximum $G_M \simeq 0{,}113$ pour $\lambda = 0{,}424$. En admettant qu'au voisinage de ce maximum on ait $E \gg U_1^d(R_p)$, on peut en déduire la vitesse correspondant au maximum de la S.E.T :

$$(v_1)_{R\ max\ S.E.T} = 2{,}35\,\frac{2\pi V_{12}^2(R_p)}{\hbar|\Delta F|} \qquad (56)$$

Le maximum de la probabilité de transition P_{12} est lui obtenu pour P(b)=1/2 d'où:

$$v_{R\ max\ L.Z} = \frac{1}{0{,}69}\cdot\frac{2\pi V_{12}^2(R_p)}{\hbar|\Delta F|} \qquad (57)$$

Connaissant ΔF et si $v_{1\ max\ S.E.T}$ est une donnée expérimentale, on peut en déduire une estimation de l'élément matriciel d'interaction $V_{12}(R_p)$.

Le même calcul peut être fait en utilisant l'expression (9) de P_{12} qui s'identifie rapidement quand ℓ décroit à l'expression (4) ,elle-même limite de l'expression (45) quand γ est petit.

Nous avons calculé en nous servant des relations précédentes la S.E.T d'excitation (somme de l'excitation directe et de l'excitation avec échange de charge) pour la collision :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s^2)1^1S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^3S \qquad \text{(Figure I.8)}$$

Les paramètres du pseudo-croisement entre les courbes $^2\Sigma_g^+$ responsable de cette excitation proviennent des calculs ab-initio de Bardsley. Le maximum de la S.E.T est atteint pour $E_{Lab} = 132$ eV , ce qui correspond à $\lambda = 0{,}093$; la relation (56) ne s'applique donc pas au cas de ce type de croisement à courte distance mais elle sera utile pour les croisements externes du modèle de Rosenthal .

N.B La S.E.T de la figure I.8 est à multiplier par un facteur 0,5 , l'état initial $^2\Sigma_u$ qui a une population égale à celle de l'état $^2\Sigma_g$ ne participant pas à l'excitation.

La S.E.T présente donc en général un seuil net pour $E = U_1^d(R_p)$ suivi d'une montée rapide vers un maximum et d'une décroissance lente et ne présente pas de structure oscillante en fonction de l'énergie. Or nous verrons que l'expérience a montré que certaines S.E.T oscillent en fonction de l'énergie de collision . Certaines de ces oscillations peuvent être comprises tout en restant dans le cadre d'une approximation à deux états: Il est en effet possible que la différence de phase $\int_{R_{T_1}}^{R_p} K_1\,dR - \int_{R_{T_2}}^{R_p} K_2\,dR$ soit

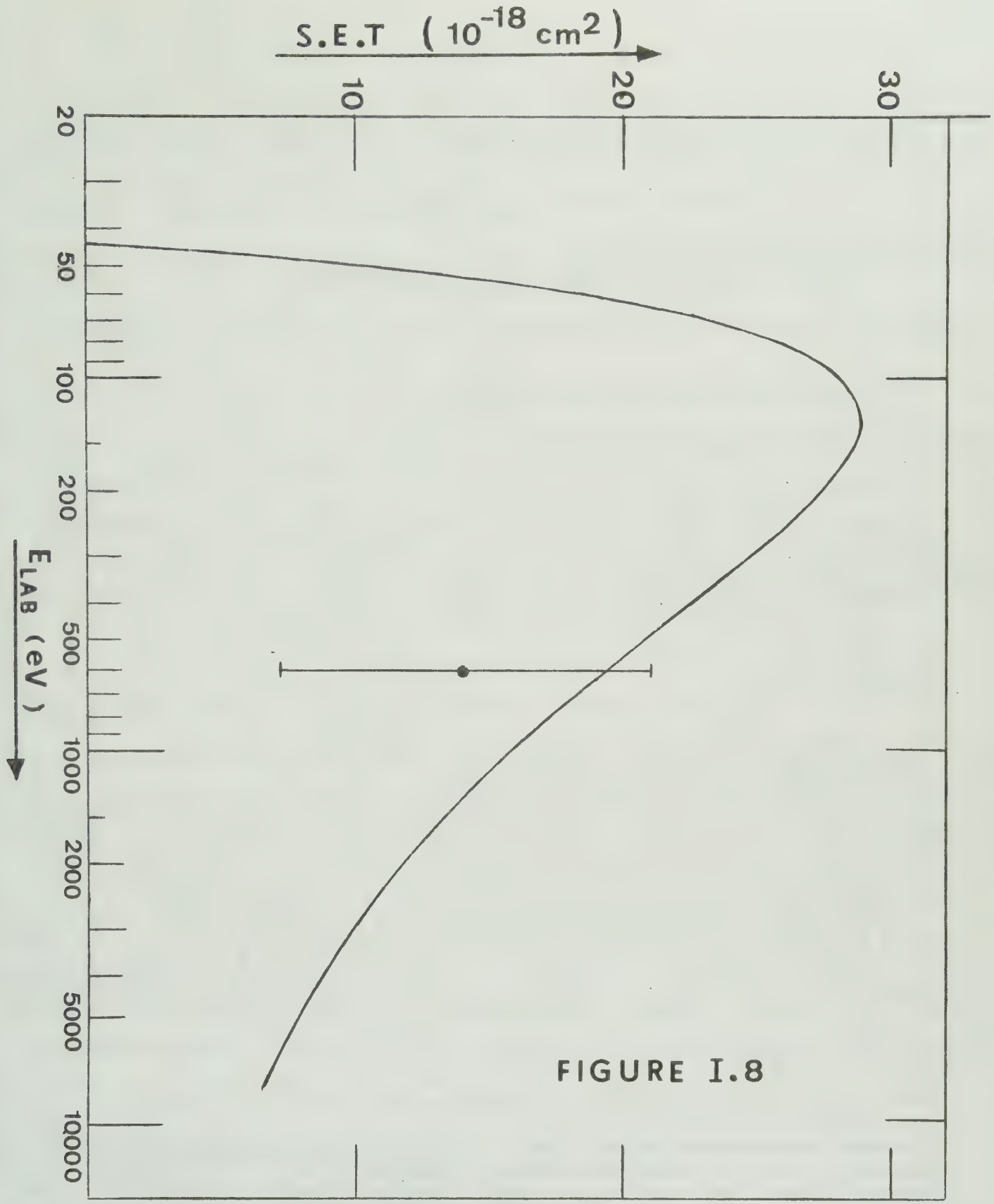


FIGURE I.8

S.E.T. d'excitation directe et avec échange de charge du niveau $H_e(2^3S)$ dans la collision : $H_e^+(1s) + H_e(1s^2)1^1S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^3S$.

Les paramètres du croisement situé à $R_c = 1{,}41$ u.a sont (Bardsley) :

$U(R_c) = 22$ eV , $V_{12}(R_c) = 0{,}0275$ u.a , $\Delta F = 1{,}7$ u.a

La valeur expérimentale de la S.E.T à 600eV a été mesurée par D.C Lorentz (Phys.Rev.Let Vol 17 , 851 , 1966)

stationnaire pour une valeur particulière du paramètre d'impact. Ce cas est réalisé quand la différence des potentiels $U_1^d(R)-U_2^d(R)$ passe par un maximum pour une valeur R_o de R inférieure à R_p . En effet , à haute vitesse , la différence de phase peut se développer sous la forme :

$$\int_{R_{T_1}}^{R_p} K_1 dR - \int_{R_{T_2}}^{R_p} K_2 dR \simeq -\frac{1}{\hbar U_1}\int_b^{R_p} \frac{R U_1^d(R) dR}{(R^2-b^2)^{1/2}} + \frac{1}{\hbar U_2}\int_b^{R_p} \frac{R U_2^d(R) dR}{(R^2-b^2)^{1/2}} + O\left(\frac{1}{U_1^3}\right) + O\left(\frac{1}{U_2^3}\right)$$

soit avec $U_1 \simeq U_2 \simeq U$

$$-\frac{1}{\hbar U}\int_b^{R_p} \frac{R[U_1^d - U_2^d]\,dR}{(R^2-b^2)^{1/2}} \# \frac{1}{\hbar U}\left[U_1^d(b) - U_2^d(b)\right](R_p^2-b^2)^{1/2} \qquad (58)$$

Soit b_o le paramètre d'impact stationnaire , tel que $\left(d\tau/db\right)_{b_o} = 0$; au voisinage de ce point , on a :

$$\tau(b) \simeq \tau(b_o) + \frac{(b-b_o)^2}{2!}\left(\frac{d^2\tau}{db^2}\right)_{b=b_o}$$

et(55) peut être réécrit sous la forme :

$$\sigma_{12}(E) = 8\pi \int_o^{b_M} b\,P(b)\left[1-P(b)\right]\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\left[2\tau(b_o) + (b-b_o)^2\left(\frac{d^2\tau}{db^2}\right)_{b=b_o}\right]\right] db$$

Le premier terme du crochet donne la S.E.T moyenne $\overline{\sigma_{12}}(E)$ calculée précédemment. Pour calculer la partie oscillante de la S.E.T (deuxième terme du crochet) ,on peut sortir le facteur bP(b)(1-P(b)) supposé lentement variable de sous le signe somme et le remplacer par sa valeur en $b=b_o$, et intégrer le cosinus à l'aide de la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(\alpha + \beta x^2\right) dx = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} \cos\left(\alpha + \frac{\pi}{4}\right)$$

On obtient ainsi :

$$\sigma_{12}(E) = \overline{\sigma_{12}}(E) - \frac{4\,P(b_o)\left[1-P(b_o)\right].\pi^{3/2} b_o}{\left(d^2\tau/db^2\right)_{b=b_o}^{1/2}} \cos\left(2\tau(b_o) + \frac{\pi}{4}\right) \qquad (59)$$

D'après l'expression (58), on voit que les oscillations de la S.E.T traçée en fonction de 1/v seront régulièrement espaçées.

Ce type d'oscillations a été observé lors de la réaction d'échange de charge ,résonnant ou non , entre un ion alcalin et un atome alcalin. Dans le cas non-résonnant, il faut préciser que le processus de transition n'est pas un processus Landau-Zener (Olson 1972); néanmoins la zone de transition reste localisée et si la forme du facteur P(1-P) change, la cause de l'oscillation de la S.E.T reste la même.

Ces oscillations présentent une certaine analogie avec celles qui affectent certaines S.E.T élastiques de collision atome-atome (Par exemple H_g+C_s)et qui sont dues à l'effet Glory : Lors de la diffusion par un potentiel attractif à grande distance et répulsif à courte distance, la fonction de diffusion $\Theta(b)$ s'annule pour une valeur finie b_o du paramètre d'impact ; comme classiquement $\Theta(b) = \frac{1}{K}\frac{d}{db}(2\delta_b)$ où $2\delta_b$ est la forme quasi-classique du déphasage quantique $2\delta_\ell$, le déphasage est stationnaire en b_o , ce qui conduit à une oscillation de la S.E.T élastique :

$$\sigma_{11}(E) = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = 2\pi \int_o^{\infty} b\left|e^{2i\delta_b} - 1\right|^2 db$$

Revenant aux processus inélastiques , la relation (59) montre que les oscillations disparaissent au delà d'une certaine vitesse dépendant de l'aire $(U_1^d - U_2^d).R_p$ (La différence de phase tend vers une constante). Pour un échange de charge asymétrique entre un ion et un atome alcalin, R_p est de l'ordre de 10 u.a et la dernière oscillation peut se situer au delà du maximum de la S.E.T moyenne. Par contre , les pseudo-croisements responsables des exitations lors de la collision $H_o^+ + H_o$ ont lieu à courte distance internucléaire ($\leq$1,5 u.a) ; donc , même s'il existe un paramètre d'impact stationnaire, on ne pourrait expliquer la présence d'oscillations à des énergies bien supérieures à l'énergie du maximum de la S.E.T moyenne. De plus , le modèle à deux états précédent ne peut expliquer pourquoi certains seulement parmis les niveaux exités oscillent et pourquoi les oscillations de deux niveaux exités sont souvent en opposition de phase.Nous verrons au chapitre II qu'une approximation à trois états au moins est nécessaire .

BIBLIOGRAPHIE (non exhaustive)

- L. LANDAU, Physik Z Soviet JETP 2 46 (1932):

Le mouvement nucléaire est traité quantiquement (W.K.B) et dicté par des potentiels diabatiques. P_{12} est calculé par la théorie des perturbations (P_{12} petit). C'est la méthode D.W(sans "back coupling").

- C. ZENER, Proc. Phys. Soc. (London) A 137 696 (1932):

Traitement semi-classique (R = vt, v= constante; potentiels diabatiques; l'intégration des équations couplées permet d'obtenir une probabilité P_{12} (cf relation 39 et paragraphe II.) dans le cas général où la théorie des perturbations ne s'applique pas (P_{12} grand).

- E.G. STUECKELBERG, Helv. Phys. Acta 5 370 (1932):

Utilisation d'une méthode asymptotique analogue à l'approximation J.W.K.B au voisinage d'un point tournant. Stueckelberg détermine des "formules de connection" reliant les amplitudes associées aux fonctions approchées asymptotiques (qui sont les fonctions WKB de la diffusion élastique sur des courbes de potentiel adiabatiques) de chaque côté du point de pseudo-croisement.

- D.R. BATES, Atomic and mol. proc. (London, Academic Press) p.608 (1932):
Proc. Roy. Soc. A 257 22 (1960)

Mise en évidence de certains défauts du modèle de Landau-Zener à haute énergie : la zone de transition a une largeur qui croît en $\sqrt{v}$, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ (transitions localisées) et la section efficace, à b fixé, chute en $\frac{1}{v}$ et non en $\frac{1}{v^2}$ comme elle le devrait. Bates fait d'autres critiques qui touchent plutôt à l'approximation à deux états ou à l'emploi de fonctions de base statiques (sans facteur de translation) qu'au modèle de Landau-Zener lui-même.

- V.K. BYKHOVSKII, E.E. NIKITIN, M.VA. OVCHINIKOVA, JETP 20 500 (1965):

Calcul de la probabilité de transition tenant compte de l'influence des points tournants ($V_R = 0$). La loi $R - R_p = Vt$ est remplacée par $R - R_p = Vt - \frac{Ft^2}{2}$. Dans le cas où l'un des niveaux est horizontal, on peut calculer analytiquement (méthode de Laplace) la matrice S du problème (OVCHINIKOVA Opt. et spectro. 17 447 (1964)).

- V.K. BYKHOVSKII, E.E. NIKITIN, JETP 21 5 1003 (1965):

Calcul de P_{12} quand une interaction coulombienne (longue portée) existe dans l'une des voies (collision du type $A^{2+} + B \longrightarrow A^{+} + B^{+}$). Le modèle n'est plus celui de Landau. $U^d_{11} - U^d_{22} = \Delta\mathcal{E}(R=\infty) - \frac{1}{R}$ # constante + $\frac{R-R_\rho}{R_\rho^2}$, $U^d_{12} = \alpha e^{-\alpha(R-R_\rho)}$

Traitement semi-classique ($R = R_p + Vt$).

- L.P. KOTOVA, JETP 28 4 719 (1969).

M. YA OVCHINIKOVA, JETP 32 5 974 (1971).

L.P. KOTOVA, M. YA. OVCHINIKOVA, JETP 33 3 1092 (1972).

Calcul quantique des probabilités de transitions à l'aide de la méthode de la phase stationnaire. Etude des oscillations dans les S.E.D. élastiques et inélastiques. Le calcul est quantique au voisinage d'une discontinuité ou d'un extremum de la fonction de déflexion $\tau = E\theta = f(b)$, classique ailleurs.

- OLSON-SMITH, Phys. Rev. A 3 1607 (1971).

NIKITIN-REZNIKOV, Phys. Rev. A 6 522 (1972).

Comparaison des probabilités de transitions obtenues par: 1) Landau-Zener, 2) La méthode DW, 3) La méthode du close-coupling.

- THORSON, DELOS, BORNSTEIN, Phys. Rev. A 4 1052 (1971):

  Discussion (pour ne pas dire démolition) de la méthode de Stueckelberg.

- THORSON, DELOS, Phys. Rev. A 6 728 (1972):

  Généralisation du modèle de Bykhovskii, Nikitin, Ovchinikova.

- OLSON, Phys. Rev. A 2 121 (1970):

  Oscillations dans les S.E.T. dûes à l'existence d'un extrémum de $U_{11}-U_{12}$ en un point $R < R_c$(couplage). Le raisonnement ne dépend pas du modèle de couplage en R_c. (Landau-Zener ou Demkov).

NB 1: Les relations du type (41) sont "parachutées" dans l'article de Bobashev-Ankudinov-Perel, JETP 33 3 490 (1971). De plus, elles ne s'accordent pas avec les nôtres pour le facteur de phase.

NB 2: Certains systèmes présentent des zones privilégiées de transition pour lesquelles, à l'opposé du modèle de Landau-Zener, les courbes de potentiel sont parallèles et l'élement matriciel V_{12} est rapidement (en général exponentiellement) variable. Le "point" de transition est alors défini par $(U_{11}^d - U_{12}^d)$ = constante = U_{12} $(R = R_i)$ où $U_{12} = \partial e^{-\lambda(R-R_i)}$.
Ce mécanisme est celui conduisant à l'échange de charge (inélastique mais quasi-résonnant) pour des systèmes alcalin-ion alcalin $\overline{A} + B^+ \rightarrow \overline{A^+} + B$. Dans ce cas, la probabilité de transition est donnée par:

$$P_{12} = \frac{1}{ch^2\left(\frac{\pi \Delta U(R_i)}{2\lambda v}\right)} \sin^2\left(\int_{-\infty}^{+\infty} U_{12}\, dt\right)$$

- ROZEN, ZENER, Phys. Rev 40 502 (1932).

  DEMKOV, JETP 18 1 138 (1964).

  OLSON, Phys. Rev. A 6 1822 (1972).

  NIKITIN, Adv. quant. Chem. 5 135 (1970).

CHAPITRE II.

OSCILLATIONS DES SECTIONS EFFICACES TOTALES D'EXITATION PAR COLLISION A FAIBLE VITESSE. MODELE DE ROSENTHAL - CALCULS DE BOBASHEV .

§I.) Position du problème à l'intérieur de la physique des collisions entre particules lourdes à basse énergie . Importance des potentiels de la quasi-molécule formée au cours de la collision.

- Si deux particules se choquent sans subir d'exitation interne, l'énergie cinétique E_{el} de chaque particule en fin de collision , pour un angle de diffusion possible Θ_L de la particule incidente , est déterminée par des lois simples déduites de la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie et ne dépend pas du potentiel d'interaction des deux particules au cours de la collision mais seulement de leurs masses et de l'énergie E_o du projectile :

$$E_{el} = E_o - \frac{m_1}{m_2} E_o \Theta_L^2$$

- S'il y a exitation de l'un des partenaires ,ou des deux, avec diffusion à l'angle Θ_L du projectile et à l'angle φ_L de la cible, la cinématique permet encore de déduire l'énergie d'exitation ΔE_{in} de la connaissance des angles Θ_L et φ_L et de E_o (Expérience de Afrosimov et Fedorenko sur le système $A_r^+ + A_r$ avec détection en coïncidence des particules aux angles Θ_L et φ_L (1965).).

Là se limitent les renseignements que l'on peut obtenir sur les collisions en partant des seules lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie.

- Si maintenant on veut la probabilité pour qu'une diffusion à un angle donné, avec une énergie cinétique finale donnée et même un état de charge donné, se produise, on aborde un problème de dynamique qui nécessite pour être résolu la connaissance de la forme concrète prise par la loi d'interaction des particules. Ainsi par exemple,l'angle de diffusion d'une particule soumise à un potentiel U(R) et pour un paramètre d'impact donné b (La particule est supposée suivre les lois de la mécanique classique, la notion de paramètre d'impact s'accompagnant de celle de trajectoire classique et $L = \mu v_\infty b$) est donné par :

$$\Theta_{CM} = |\chi_{CM}| \quad \text{où} \quad \frac{1}{2}\left[\pi - \chi_{CM}(b,E)\right] = \int_{R_T}^{\infty} \frac{b\,dR}{R^2\sqrt{1-\frac{b^2}{R^2}-\frac{2U(R)}{\mu v_\infty^2}}}$$

où $R_T(b,v_\infty)$ est la plus grande racine du radical. Un exemple defonction de diffusion $\Theta = f(b)$ pour un potentiel présentant un minimum est donné sur la figure(II.1.). On verra qu'un seul potentiel n'intervient que dans le cas de collisions élastiques , à des énergies inférieures à un certain seuil d'excitation, et pour des systèmes asymétriques dans des états S tels que $N_a^+ + N_e$ ou $H_e^+ + N_e$.

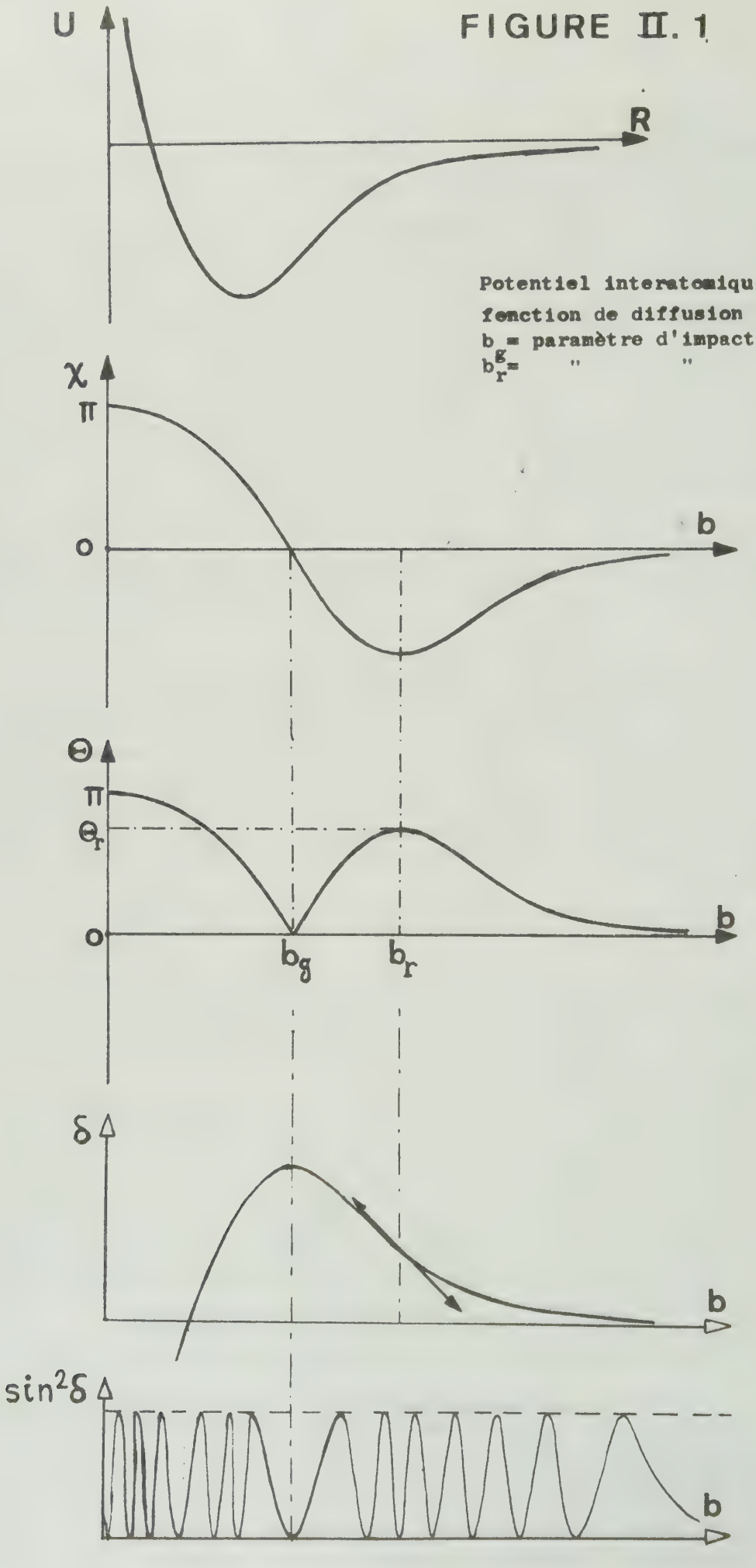
S'il y a exitation au cours de la collision , la fonction $\Theta(b)$ prendra une forme plus compliquée du fait que deux potentiels d'interaction au moins interviennent, les potentiels avant et après l'exitation; un exemple de fonction de diffusion inélastique a été donné au chapitre I.figure I.7.

Ces probabilités de diffusion sont liées aux sections efficaces différentielles en angle
- de diffusion élastique et de diffusion avec échange de charge résonnant $\Delta E_{in}=0$.
- de diffusion inélastique ($\Delta E_{in} \neq 0$)et d'ionisation.
- d'échange de charge inélastique ($\Delta E_{in} \neq 0$ et état de charge de la particule diffusée différent de l'état de charge initial)
- de transfert d'exitation résonnant ou non : $A + B^* \longrightarrow A^* + B$

sections efficaces que la connaissance du ou des potentiels d'interaction permet de prédire .

Réciproquement, si la S.E.D absolue est donnée par l'expérience pour tous les angles $\Theta \in (0, \pi)$ et pour une énergie fixée , on peut en déduire le potentiel responsable de la diffusion (Méthode d'inversion de Firsov). On peut aussi tester la validité d'un ensemble de potentiels calculés "ab initio"(calculés indépendamment du problème de collision), ou encore ajuster par "fitting"les paramètres d'un potentiel dont on connait intuitivement le comportement ,par exemple un potentiel de polarisabilité à grand R et un potentiel coulombien écranté à courte distance internucléaire.

FIGURE II. 1



Potentiel interatomique et
fonction de diffusion
b = paramètre d'impact de l'effet Glory
b_r^g = " " " " Rainbow

Une expérience de collision consiste donc en général en un comptage , avec analyse en énergie pour estimer ΔE_{in} , des particules diffusées à un angle Θ_L donné pour une énergie incidente E_o donnée ; ΔE_{in} est l'écart en énergie du pic de diffusion élastique et d'un pic de diffusion inélastique :

$$E_{in} = E_{el} + \Delta E_{in}(1 + \Delta E_{in}/4E_o\cos^2\Theta) \qquad \text{(Lorents 1966)}$$

Les résultats sont généralement présentés en fonction des variables "réduites" :

$$\tau = E_o\Theta_L = f_o(b) + 1/E_o.f_1(b) \quad , \quad \rho(\tau, E_o) = \Theta.\sin\Theta.\sigma(\Theta, E_o)$$

La S.E.D réduite devient une fonction de la seule variable $E_o\Theta_L$, et donc de b, à la limite des petits angles ou des grandes énergies. Ces résultats donnent des renseignements non seulement sur les potentiels mais aussi sur le paramètre d'impact et donc sur la distance minimum d'approche au cours de la collision ,renseignements très importants si certaines valeurs de R sont privilégiées pour l'accomplissement d'un processus donné.

.- En ce qui concerne la diffusion élastique et l'échange de charge résonnant des systèmes homonucléaires, on peut mesurer le nombre de particules chargées arrivant au détecteur situé à l'angle Θ_L ; s'il y a eu échange de charge, la particule arrivant au détecteur est neutre et donc le comptage de particules chargées sera d'autant plus petit que l'échange sera plus important. On peut aussi mesurer directement le nombre de particules neutres arrivant à Θ_L mais on mesure alors l'échange de charge total , résonnant ou non, dans la mesure où les particules neutres ne sont pas analysées en énergie. On peut enfin mesurer la probabilité d'échange de charge à un angle donné , rapport du nombre de neutres au nombre total d'ions et de neutres diffusés à l'angle Θ_L.

.- En S.E.D inélastiques , on peut mesurer les pertes d'énergie des ions diffusés à Θ_L ayant excité la cible:

Depuis peu de temps (Lorents 1973 , Barat 1973) ,on peut mesurer les pertes d'énergie des particules neutres par la méthode des temps de vol : On mesure le temps mis par la particule neutre pour atteindre le détecteur après sa collision et donc son énergie cinétique. Ces particules neutres sont soit des ions ayant subi un échange de charge avec excitation :

$$\overline{H_e^+} + H_e(1s^2) \longrightarrow \overline{H_e}(1s2p)2^3P + H_e^+ \qquad \text{(Barat et al. 1973)}$$

soit des atomes neutres excités au cours d'une collision neutre-neutre :

$$H_e(1s^2) + H_e(1s2s)2^3S \longrightarrow H_e(1s^2) + H_e(1s2p)2^3P \quad \text{(Lorents et al.1973)}$$

Le seul inconvénient de ces mesures est le manque de précision(tout relatif!) sur la mesure de ΔE_{in} quand on étudie l'excitation d'un niveau particulier le plus souvent séparé des niveaux voisins par une fraction d'électron-volt; par exemple :

Pour $H_e^+ + H_e(1s^2) \longrightarrow H_e^+ + H_e(1s2s)2^3S$ à E_o=600eV. , Lorents indique une incertitude de 1 eV sur ΔE_{in} , alors que $E(H_e2^1S) - E(H_e2^3S) = 0,8$ eV.

Pour $H_e^+ + H_e(1s^2) \longrightarrow H_e^+ + H_e(1s2p)2^3P$ à E_o=1 keV , Barat indique une incertitude de 1,5 eV alors que $E(H_e2^1P) - E(He2^3P) = 0,25$ eV.

En général un pic de perte d'énergie plus large que le pic élastique indique que plusieurs types d'excitation de ΔE_{in} voisins sont présents.

.- Enfin pour étudier l'ionisation, on peut analyser en énergie l'électron libéré et mesurer simultanément l'angle de diffusion du projectile.

L'intégration de la S.E.D d'un processus donné sur les angles donne en principe la S.E.T à une énergie de collision E_o donnée ,mais en général on doit extrapoler les S.E.D expérimentales à grand angle (à cause du faible rapport signal/bruit) et à petit angle où les particules diffusées sont noyées dans le faisceau n'ayant subi aucune collision.

Mais le plus souvent, les S.E.T peuvent se déduire de la mesure du rayonnement émis par la cible consécutivement à son excitation (si le niveau excité rayonne) Le rayonnement est détecté dans un angle solide de petite ouverture ayant en général pour axe la normale au faisceau; cette section efficace d'émission est liée à la S.E.T dans la mesure où les photons sont comptés indépendamment de l'angle de diffusion du projectile. Il est nécessaire de mesurer simultanément la polarisation du rayonnement qui n'est pas isotrope quand l'atome a été excité sur un niveau P , D ... , les différents sous-niveaux magnétiques M=0,1,2,...n'ayant pas les mê-

mes diagrammes d'émission. L'axe de quantification est la droite joignant les deux noyaux en fin de collision; si l'énergie de collision est grande, l'angle de diffusion est petit et l'axe de quantification est l'axe du faisceau incident.

L'effet Doppler permet de séparer le rayonnement émis par la cible du rayonnement émis par un ion incident neutralisé sur un niveau excité et on peut ainsi mesurer la S.E.T d'échange de charge avec excitation pour les systèmes homonucléaires. Ces mesures ont été faites par De Heer et al (1970) entre 1 et 100 keV pour les collisions : $\overline{H_e^+} + H_e^* \longrightarrow \overline{H_e^*} + H_e^+$.

Ces mesures de S.E.T ne donnent aucune information sur la distance minimum d'approche au cours de la collision qui a entraîné l'excitation mais on gagne en précision sur la mesure de ΔE_{in} (ou d'une partie de ΔE_{in} s'il y a excitation simultanée de la cible et du projectile), précision qui est celle de la mesure de l'énergie du photon; citons les mesures de Dvoretsky et Novick concernant l'excitation lors de collisions $H_e^+ + H_e$ à des énergies allant de quelques eV à quelques keV , sur lesquelles nous reviendront au chapitre III.

On peut aussi mesurer la polarisation du rayonnement émis et en déduire des informations sur les peuplements respectifs des sous-niveaux magnétiques M=O,1,2..L, du niveau excité ^{2S+1}L étudié (N.Tolk et al. 1973 ; Andersen et al. 1973).

Les avantages respectifs des mesures de S.E.D (Information sur b ou R_T) et des mesures du rayonnement émis (Détermination sans ambiguité du niveau excité et étude du peuplement des sous-niveaux) sont cumulés dans une expérience (J.Baudon et al. 1971) où l'ion diffusé à l'angle Θ_L après avoir excité la cible est analysé en énergie et détecté en coïncidence avec le photon de désexcitation de la cible ; ces mesures portent encore sur le système $H_e^+ + H_e$.

.- S'il y a excitation mais si le niveau excité ne rayonne pas (Cas des échanges de charge asymétriques $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ où A et B sont deux alcalins au fondamental : Perel et al. 1965) , on peut séparer les ions lents B^+ issus d'un échange de charge, des ions rapides à l'aide d'un champ électrique normal au faisceau A^+ et mesurer ainsi la S.E.T du processus d'échange ; les mêmes mesures ont été faites pour des systèmes symétriques du type $L_1^+ + L_1$ en collisions élastiques.

Ces quinzes dernières années , depuis les mesures de la probabilité d'échange de charge résonnant $H^+ + H \longrightarrow \overline{H} + H^+$ (Everhart 1959), des expériences de grande résolution angulaire et énergétique concernant les collisions ions-atomes ou atomes-atomes à basse vitesse($v_\infty \lesssim$ O,1 u.a=1,6.10^5m/s, ce qui correspond à E_o 1 keV pour $H_e^+ + H_e$) et à moyenne vitesse (quelques dizaines de keV dans les expériences d'Everhart), ont conduit à reconnaître le rôle fondamental joué par les potentiels du complexe moléculaire intermédiaire $(AB)^+$ ou (AB) formé au cours de la collision : $A + B^+ \longrightarrow (AB)^+ \longrightarrow A^* + B^+$ ou $A + B \longrightarrow (AB) \longrightarrow A^* + B$. La connaissance de ces courbes de potentiel permet de comprendre qualitativement la structure générale des S.E.D et des S.E.T (Existence de seuils, oscillations en fonction de $E_o\Theta_L$ ou de E_o)et donne aussi des renseignements quantitatifs (Valeurs des seuils, Périodes des oscillations). L'aspect quantitatif (Valeurs absolues des S.E) pourra être prédit si non seulement les potentiels des diverses voies sont connus mais encore les interactions qui couplent ces voies.

Aux énergies thermiques ou voisines des seuils d'excitation, la notion de courbes de potentiel adiabatiques des états électroniques ,définies en séparant les mouvements électroniques et nucléaires (Approximation de Born-Oppenheimer),garde son sens car le mouvement relatif des noyaux perturbe peu le mouvement électronique.Si un seul potentiel intervient ,comme celui auquel est associé la fonction de diffusion de la figure(II.1),les structures d'interférences qui sont dues à l'existence de plusieurs paramètres d'impact contribuant à la diffusion à un même angle classique Θ sont très sensibles à la forme de la courbe de potentiel.

Quand l'énergie augmente, les transitions vers les états excités sont induites par les opérateurs du mouvement relatif nucléaire aux points de pseudo-croisement de la courbe de potentiel corrélée à l'état initial et des courbes de potentiel corrélées aux états excités finaux.La nécessité d'interpréter les résultats expérimentaux à moyenne énergie a conduit au remplacement des courbes adiabatiques par des courbes se croisant , non solution du hamiltonien électronique , les transitions ayant lieu aux points de croisement de ces nouveaux états, appelés généralement "diabatiques",sous l'influence des éléments matriciels non diagonaux de H^{el} .

Dans le même temps, les diagrammes de corrélation adiabatiques des orbitales moléculaires (c.f Herzberg : Spectra of diatomic molecules , Van Nostrand) ont été remplacés par des diagrammes diabatiques utilisant le concept de promotion électronique et généralisant à divers systèmes le diagramme exact du système H_2^+ . Les transitions entre deux états électroniques de la quasi-molécule sont souvent dues à la transition d'un seul électron au point de croisement de deux de ses orbitales moléculaires et on a pu ainsi prévoir un grand nombre de transitions possibles à partir de règles de corrélation générales et de règles de transition entre les orbitales sans connaître les potentiels de la quasi-molécule.

Passons en revue les principaux résultats acquis concernant les collisions élastiques ou inélastiques à basse et moyenne énergie entre particules lourdes.

- La probabilité d'échange de charge résonnant $P_{AB}(\theta,E) = \sigma_{AB}/\sigma_{AA}+\sigma_{AB}$ lors de la collision $H_B^+ + H_A$ oscille en fonction de l'énergie pour un angle θ donné correspondant à un paramètre d'impact b # O (Lockwood et Everhart 1959)(Figures II. 2,3) Ceci a été interprèté ,dans une représentation semi-classique de la collision, comme un effet d'interférence par différence de phase entre deux ondes Ψ_g et Ψ_u issues du même état initial $\Psi_A = (\Psi_g + \Psi_u)/\sqrt{2}$, qui suivent deux chemins différents (Les potentiels $U_{1s\sigma_g}$ et $U_{2p\sigma_u}$) et se superposent en fin de collision :

$$\Psi^{el}_{initial} = |1s_A\rangle = \frac{|1s\sigma_g\rangle + |2p\sigma_u\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi^{el}_{Final} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{ |1s\sigma_g\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{1s\sigma_g}.dt\right) + |2p\sigma_u\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{2p\sigma_u}.dt\right)\right\}$$

$$= \frac{|1s_A\rangle}{2}\left\{ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{1s\sigma_g}.dt\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{2p\sigma_u}.dt\right)\right\} + \frac{|1s_B\rangle}{2}\left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{1s\sigma_g}dt} - e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_{2p\sigma_u}dt}\right\}$$

$$= \alpha_A |1s_A\rangle + \alpha_B |1s_B\rangle \qquad \text{où :} \qquad |1s_B\rangle = \frac{|1s\sigma_g\rangle - |2p\sigma_u\rangle}{\sqrt{2}}$$

d'où : $P_{élast.} = |\alpha_A|^2 = \cos^2 \Phi/2$, $P_{éch} = |\alpha_B|^2 = \sin^2 \Phi/2$

A haute vitesse (E_o= 1 à 50 keV) et pour b = O , on a R = v.t et le déphasage s'écrit:

$$\Phi = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} (U_{2p\sigma_u} - U_{1s\sigma_g}).dt \;\#\; \frac{1}{\hbar v}\int_{-\infty}^{+\infty} (U_{2p\sigma_u} - U_{1s\sigma_g})\,dR = \frac{2\langle \Delta E.a\rangle}{\hbar v}$$

à une phase π près due à ce que Ψ_u change de signe quand l'axe internucléaire s'inverse en R=O alors que Ψ_g ne change pas de signe. L'échange de charge est important car $\langle \Delta E.a\rangle$ est grand (Théoriquement $\langle \Delta E.a\rangle$ = 4,88 u.a , expérimentalement $\langle \Delta E.a\rangle$ = 4,45 u.a).

L'excitation $H^+ + H(1s) \longrightarrow H^+ + H(2p)$, responsable en partie de ce que les maxima et minima d'interférence de P_{AB} sont différents de un ou zéro (perte d'amplitude sur une voie),a été interprètée par Bates et Williams (1964) comme due à un couplage rotationnel entre les états $2p\sigma_u$ et $2p\pi_u$ dégénérés en R=O ! le point R=O n'étant jamais atteint à cause de la répulsion nucléaire et de la barrière centrifuge, cette excitation ne présentera pas de seuil à proprement parler. Ce couplage rotationnel est un couplage dynamique dû à la rotation de l'axe internucléaire,si rapide pour b # O que le nuage électronique ne peut la suivre : L'axe du nuage électronique aprés le passage en $R_T \neq O$ ne coïncide plus avec $\vec{R}$ si bien que ce nuage est la superposition d'un nuage d'axe $\vec{R}$ $(2p\sigma_u)$ et d'un nuage d'axe dans un plan normal à $\vec{R}$ $(2p\pi_u)$. Plus généralement, l'interaction entre les états moléculaires exacts de H_2^+ est toujours de nature dynamique : Le mouvement radial couple par exemple $2p\sigma_u$ et $3p\sigma_u$ ou $2p\pi_u$ et $3p\pi_u$ et la rotation couple $2p\sigma_u$ et $2p\pi_u$ ou $2p\sigma_u$ et $3p\pi_u$ ou $2p\pi_u$ et $3p\sigma_u$. L'état H(2p) étant peuplé uniquement par des états de symétrie "u", l'excitation directe et l'excitation avec échange devraient être égales, les seules différences pouvant provenir de l'influence des facteurs de translation

électronique (c.f Annexe A.);les récentes mesures de S.E.T d'exitation directe et avec échange de T.J.Morgan et al. (1973)montrent que la translation électronique n'intervient pas pour des énergies allant jusqu'à 7 keV.

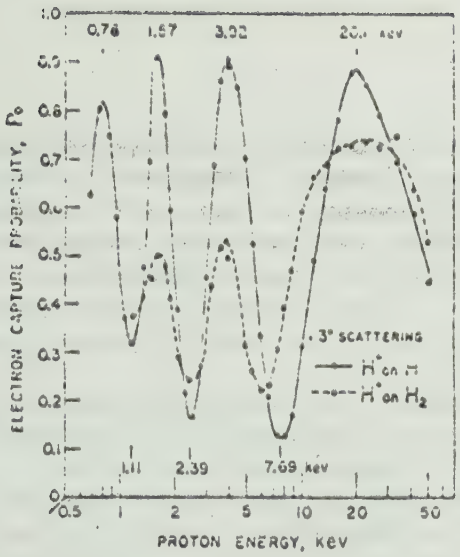
Les courbes de potentiel de H_2^+ présentent de nombreux croisements à distance finie mais les voies correspondantes ne sont pas peuplées à partir de $1s\sigma_g, 2p\sigma_u$ ou $2p\pi_u$; par suite, un système tel que H_2^+ pour lequel les courbes de potentiel peuvent être connues avec une précision fixée à l'avance est un système favori des théoriciens des collisions car il permet de tester les méthodes propres à la physique des collisions (Méthode du paramètre d'impact, méthode Eikonale , influence des effets de trajectoire,traitement totalement quantique,introduction d'orbitales moléculaires dynamiques)qui donnent de très bons résultats (Mc Carroll et al.1970 , Ch.Gaussorgues et al.1973,H.Rosenthal 1971) mais ce système a un intérêt limité en ce sens que les S.E ne peuvent présenter toute la richesse de structure propre aux systèmes multiélectroniques :Il faudrait pour cela un état initial du type $H^+ + H(2p)$ associé entre autre à l'orbitale moléculaire $4f\sigma_u$ qui peut peupler par croisement un grand nombre d' états excités.

Paradoxalement, ce type d'état initial est sensiblement réalisé dans des expériences d'exitation en couche interne par collision entre des atomes lourds (Expérience d'Afrosimov 1965. sur le système $A_r^+ + A_r$ pour E_0=50 keV et interprètation de U.Fano et W.Lichten 1965.)qui ont mis en évidence le rôle des O.M des électrons internes dans les processus d'ionisation : Un électron d'une couche interne quand R = ∞, disons un électron 2p de A_r, est promu comme un électron de H_2^+ quand R tend vers zéro ,disons vers la couche externe excitée 4f de l'atome-uni K_r, et il peut alors transiter vers une couche externe initialement vide, laissant ainsi une lacune dans la couche 2p et l'atome A_r dans un état final autoionisant. L'analyse en énergie des électrons libérés montre que le pic d'autoionisation n'apparait que si la collision est assez violente pour qu'une certaine distance R_{min} soit atteinte ,ce qui s'explique si la transition a lieu au croisement bien localisé de deux O.M . Citons aussi l'expérience de Saaris (1972): Un ion A_r^+ de 70 à 600 keV perd un électron interne L par collision sur une cible métallique (A_l,S_i ou F_e);cet ion A_r^+ avec sa vacance L rencontre un atome A_r implanté dans la cible et forme avec lui une quasi-molécule Ar_2 avec une vacance en couche interne; cette vacance est comblée avec émission d'un rayon X durant la collision; l'énergie de la vacance dépendant de R, celle du rayon X aussi: Ces rayons X "moléculaires"sont distincts de ceux émis par l'atome A_r ou par un atome de la cible. On peut ainsi par double collision étudier des états exités à courte durée de vie.

Une O.M pour un système multiélectronique n'est pas une représentation exacte de l'état d'un électron comme elle l'est pour l'électron de H_2^+ ; par suite les opérateurs responsables des transitions entre deux O.M sont soit les opérateurs liés au mouvement nucléaire, soit les opérateurs associés aux interactions avec les autres électrons ,l'interaction de configuration par exemple. L'étude du choix des O.M et des divers types de couplage entre ces O.M a été faite par W/Lichten (1967)pour les systèmes symétriques et généralisée par M.Barat et Lichten (1972) au cas des systèmes asymétriques.

- Revenant aux collisions à basse énergie ,élastiques ou avec excitation en couche externe,le problème devient ,pour les systèmes multiélectroniques, plus un problème de physique moléculaire (Calcul des courbes de potentiel et des interactions entre les états qui leur sont associés) qu'un problème de collision proprement dit; la collision devient un moyen technique pour étudier des états moléculaires difficilement accessibles par les méthodes de la spectroscopie moléculaire classique et un véritable"spectroscopie des collisions" (Coffey et al.1969)s'est développée au cours de ces dernières années.

.- La probabilité d'échange de charge résonnant P_{AB} lors de la collision à moyenne énergie (de 1 à 250 keV.) $H_{eB}^+ + H_{eA}$ oscille en fonction de l'énergie de collision , ceci pour un angle O_L fixé correspondant à b # O (Ziemba et al. 1959 et figure II.4,5) L'interprètation de ces oscillations est la même que dans le cas de $H_B^+ + H_A$,c.a.d un effet d'interférence entre les amplitudes qui suivent les deux chemins $^2\sum_g$ et $^2\sum_u$ dégénérés à l'infini ,mais la nécéssité de rendre compte de



. The electron capture probability P_0 is plotted vs incident proton energy in kev for the combinations H^+ on H and H^+ on H_2. These data are for violent collisions in which the scattered particles emerge at 3°; laboratory coordinates.

FIGURE II. 2

Probabilité d'échange de charge $\overline{H^+} + H(1s) \longrightarrow \overline{H(1s)} + H^+$

(Lockwood , Everhart 1962)

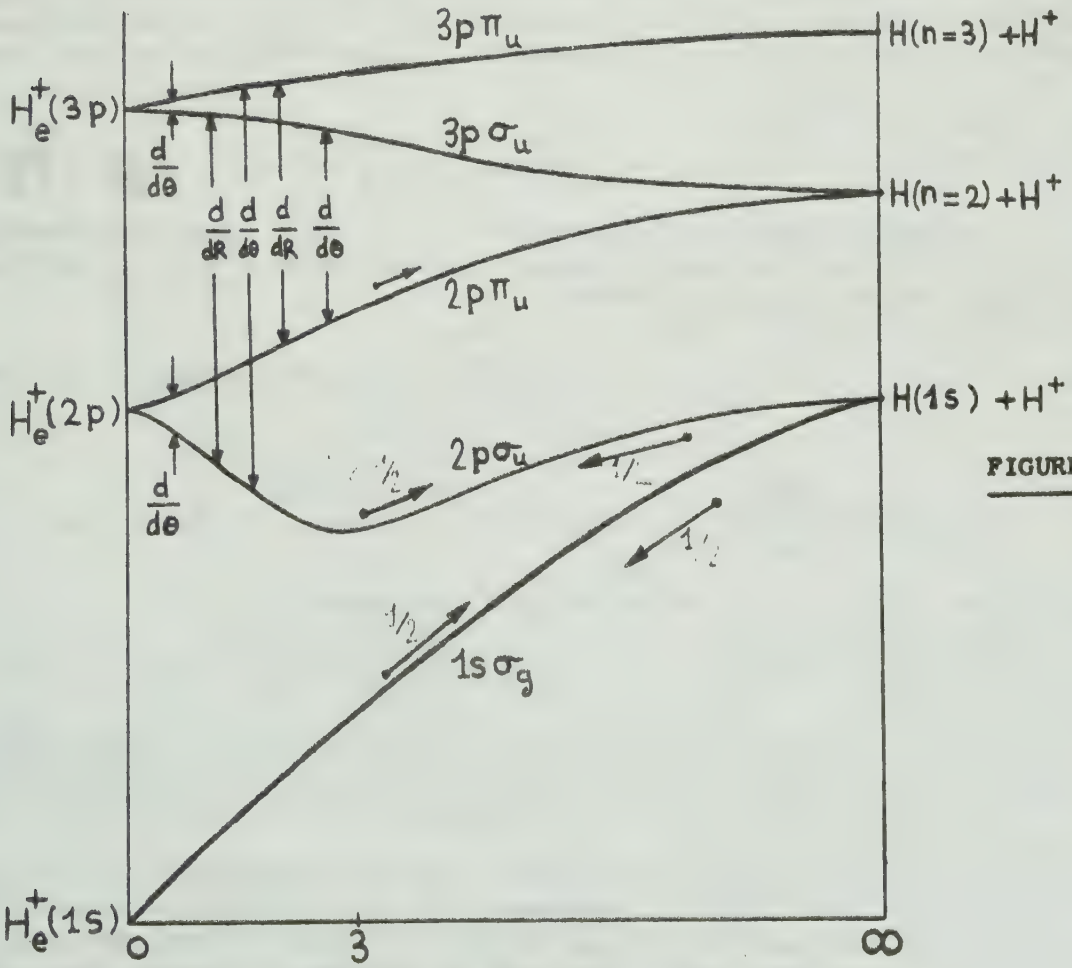


FIGURE II. 3

ASPECT QUALITATIF DES COURBES DE POTENTIEL DE H_2^+

Signalons que des oscillations d'identité nucléaire "pure" (Un seul potentiel en jeu)ont été observées à très basse énergie pour le système $N_e + N_e$ (P.E.Siska et al. 1970a).

Enfin , l'effet Rainbow associé à l'existence d'un minimum du potentiel $^2\Sigma_u$ de H_{e2}^+ a été observé par Lorents et Aberth. Toutes les oscillations mises expérimentalement en évidence sont moins marquées et aiguës que celles prévues théoriquement, ces différences provenant des résolutions angulaires et énergétiques finies des systèmes de mesure.

.- Plus récemment (Barat et al.1973), des oscillations en fonction de $\tau = E.\Theta$ des S.E.D d'excitation directe et d'excitation avec échange ont été mises en évidence pour la collision :

$$\overline{H_e^+(1s) + H_e(1s^2) \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2p)} \quad \text{ou} \quad \overline{H_e(1s2p) + H_e^+(1s)} \quad \text{(fig.II.6)}$$

L'opposition de phase entre les oscillations de ces deux S.E.D assure que ces oscillations ne sont pas dues à un processus de peuplement de l'état excité par un couplage radial $^2\Sigma_g^F - {}^2\Sigma_g^*$ en un croisement à distance finie du type de celui étudié au chapitre I. mais bien à une superposition à l'infini de deux ondes de symétries "u" et "g" issues du même état initial : Les deux états initiaux $^2\Sigma_u$ $(1s^2 2p\sigma_u)$ et $^2\Sigma_g^F(1s2p\sigma_u^2)$ peuplent respectivement en R=O les deux états $^2\Pi_u(1s^2 2p\pi_u)$ et $^2\Pi_g(1s2p\sigma_u 2p\pi_u)$ qui se dissocient tous les deux vers le même état final $H_e(1s2p)$. La transition en R=O est la même pour les deux états , l'O.M $2p\sigma_u$ donnant l'O.M $2p\pi_u$ par couplage rotationnel.

.- Les oscillations précédentes doivent être distinguées de celles qui affectent par exemple la S.E.D d'excitation du niveau 2^3S dans la collision :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s^2) \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2s) \qquad \text{(Lorents et al. 1966)}$$

ou des niveaux $4^{1,3}S$ (J;Baudon et al.1973 : VIII. ICPEAC ,Abstracts ,Belgrade). Ces S.E.D oscillent en fonction de $\tau = E.\Theta$ à E donné;or l'état $^2\Sigma_u$ initial ne peut contribuer au peuplement de ces états à basse énergie puisqu'il ne croise aucun état de même symétrie; par contre l'état $^2\Sigma_g^F$ croise tous les états de même symétrie monoexcités à l'infini et en R =O : $^2\Sigma_g(1s\sigma_g^2 n l\sigma_g)$. On obtient alors les oscillations Landau-Zener-Stueckelberg (ChapitreI.).

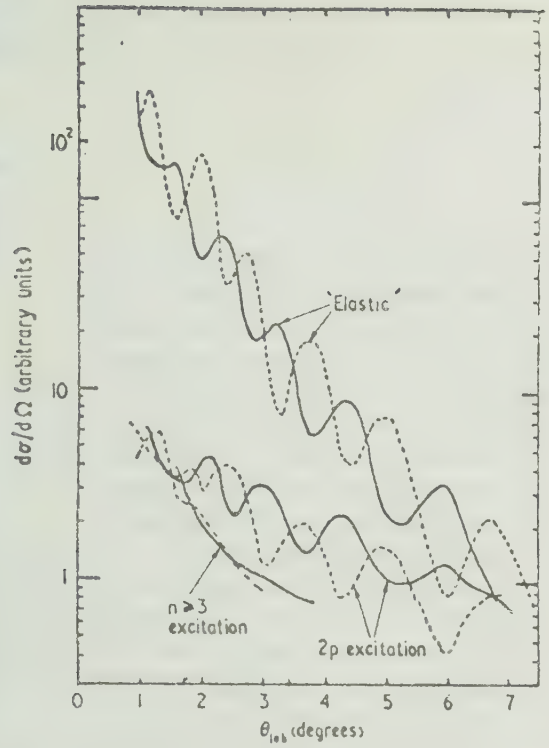
L'influence des croisements de la voie $^2\Sigma_g^F$ avec les courbes des états excités avait d'abord été révélée par l'apparition de perturbations dans la S.E.D élastique: Une chute brutale de $\rho_{el}(\tau)$ se produit à partir d'une certaine valeur τ_0 , peu dépendante de l'énergie de collision et donc caractéristique d'une absorption d'amplitude ne se produisant que pour une distance minimum d'approche bien déterminée.

De même pour le système $H_e^+ + N_e$,exempt des oscillations d'échange de charge résonnant qui dominent dans $H_e^+ + H_e$, la S.E.D élastique présente des structures (Oscillations irrégulières) entre 1 et 5 keV.d° ainsi qu'une chute brutale au-delà de 5 keV.d° correspondant à l'ouverture de tous les canaux excités (Coffey et al.1969). La construction de fonction de diffusion "spéciale " pour le cas élastique ,en présence d'un canal excité, a permis de préciser le lien entre la valeur de b correspondant à l'apparition des perturbations et la position du croisement $R_c$avec le premier état excité (Pour $H_e^+ + H_e$, Olson obtient $b_{seuil} = 1,7$ u.a et $R_c = 1,5$ u.a) ($H_e^+ + N_e$:figure II.7)

Les études théoriques des S.E.D d'excitation ont principalement porté sur des systèmes pour lesquels les conditions d'application de l'approximation à deux états sont à priori remplies (figures II.8 et II.9) ;

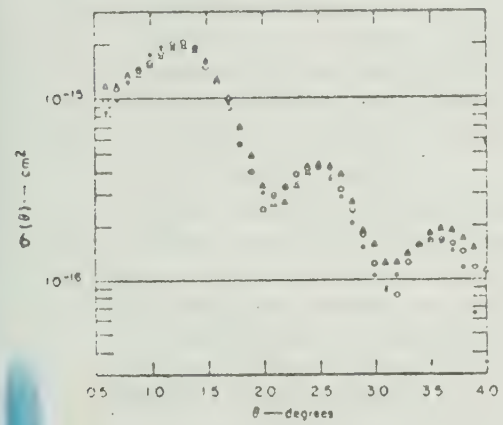
$$H_e^+ + H_e \longrightarrow H_e^+ + H_e(1s2s)2^3S \quad , \quad H_e^+ + N_e(2p^6) \longrightarrow H_e^+ + N_e(2p^5 3s) \ .$$

L'étude de la première réaction a été faite par Olson (1972) pour des énergies de collision légèrement supérieures à l'énergie du seuil (19,8eV.) : 27,5 ; 30 ; 50 eV. Les éléments matriciels de la matrice S , à partir desquels la S.E.D s'exprime simplement (Méthode semi-quantique) ,sont obtenues par intégration numérique des deux équations radiales couplées pour des potentiels $^2\Sigma_g^F$ et $^2\Sigma_g(2^3S)$ dont les expressions analytiques sont obtenues par "fitting" des potentiels adiabatiques calculés ab-initio par Gupta et Matsen et par Michels et pour un élément matriciel d'interaction constant et égal à la valeur calculée par Bardsley. Aux basses énergies considérées par Olson, les oscillations d'identité nucléaire modulent fortement les oscillations L.Z.S ,elles-même modulées aux deux plus basses énergies (Pour lesquelles la barrière centrifuge est faible)par des oscillations "Rainbow inélastiques" associées à la présence d'un



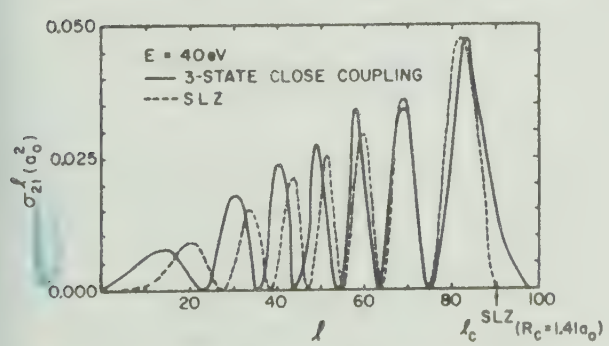
Differential cross section at an impact energy of 1 keV.
— — — exchange channels.
——— direct channels

FIGURE II .6 (Barat et al. 1973)



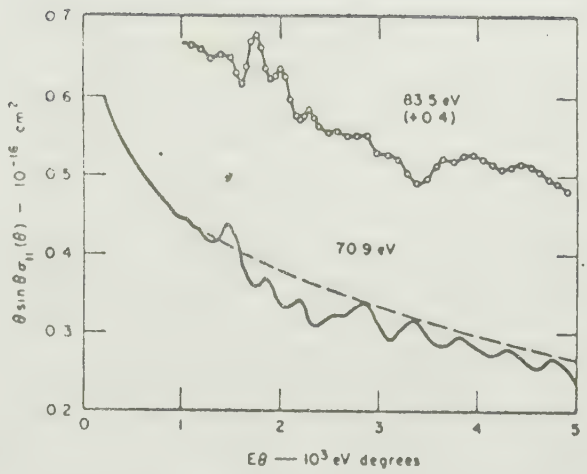
Differential cross section for excitation of the 2^3S state of He by 600-eV He^+ ions. The cross section and angle are expressed in laboratory coordinates

FIGURE II. 8 (Lorents et al. 1966)



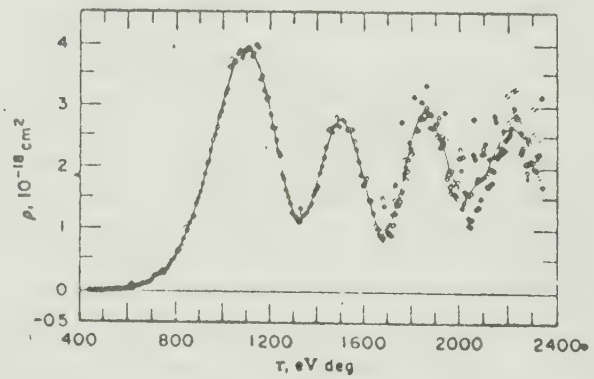
Partial-wave inelastic cross sections for $^2\Sigma_g^+$ ($1^1S \rightarrow 2^1S$) transition at $E = 40$ eV (c.m.). The total cross section, found by summing over even l, is 0.178 (three-state) and 0.156 (SLZ)$\times 10^{-16}$ cm^2. l_c is the partial-wave angular momentum associated with the curve crossing at $R_c = 1.41a_0$.

FIGURE II. 10 (Evans ,Lane 1973)



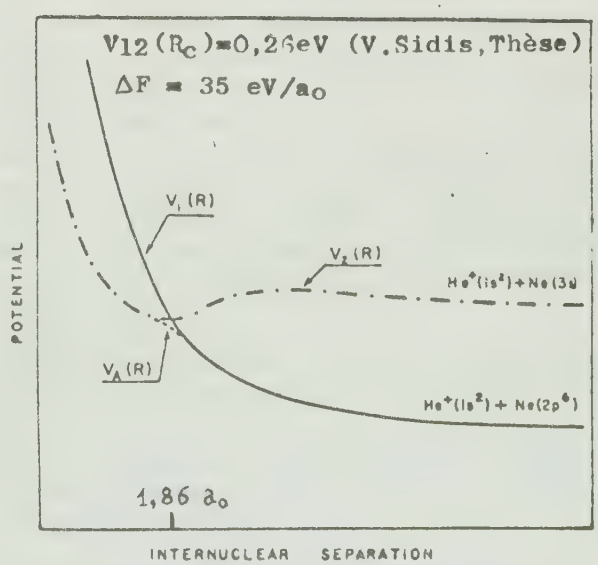
70.9-eV elastic differential cross sections computed using the distorted wave transition probabilities. The dashed line is a one-state calculation assuming no inelastic transitions. For a comparison, the 83.5-eV experimental data (Ref. 1) are shown and have been shifted by a factor of +0.4.

FIGURE II. 7 (Olson , Smith 1971)



Experimental inelastic cross sections at 70.9 eV of Coffey, Lorents, and Smith (Ref. 1) for the $He^+ + Ne$ system.

FIGURE II. 9 (Olson , Smith 1971)



Schematic diagram of the potential curves for Ne-He^+. $V_1(R)$ and $V_2(R)$ are the results of diabatic calculations and $V_A(R)$ is an assumed adiabatic interaction.

FIGURE II. 11 (Bobbio et al. 1973)

puits du potentiel excité; ce puits entraîne une diffusion à des angles négatifs et peut expliquer l'importance de la diffusion à petit angle observée expérimentalement par Lorents (Non publié) . Les S.E.D sont donc très sensibles à la forme des courbes de potentiel au voisinage du croisement et à la valeur du couplage et elles constituent un excellent test de la validité des calculs ab-initio.

Cette étude a été reprise par Evans et Lane(1973) , avec les mêmes potentiels qu'Olson , et en utilisant le modèle de Landau-Zener ; il résulte de leurs calculs que ce modèle s'applique bien dans le cas de H_{e2}^+ pour décrire les transitions se produisant aux croisements à courte distance internucléaire. (figure II.10)

L'étude théorique de la seconde réaction (Olson-Smith 1971 et Nikitin-Resnikov 1972)montre également que le modèle de Landau-Zener décrit bien l'excitation du niveau $N_e(2p^5 3s)$ (Les potentiels utilisés sont représentés sur la figure II.11)

Les caractères des S.E.D mis en évidence pour les systèmes H_{e2}^+ ou $H_eN_e^+$ se retrouvent pour les systèmes N_{e2}^+ , A_{r2}^+ , $H_eA_r^+$,... ; les oscillations sont en général plus complexes du fait du plus grand nombre d'états moléculaires corrélés à l'état initial ($N_e^+ + N_e$ donne quatre états : $^2\Sigma_g, ^2\Sigma_u, ^2\Pi_g, ^2\Pi_u$),mais elles admettent la même interprètation que précédemment.

Un système tel que $H_e^+ + H_e$ tire son importance du fait qu'il est suffisamment simple pour se prêter à un traitement théorique, tant du point de vue des courbes de potentiel que du point de vue collisionnel, et suffisamment complexe (Trois électrons) pour présenter à peu près tous les types d'interaction entre états électroniques (Couplage radial ou interaction de configuration , couplage rotationnel, couplage de l'état $^2\Sigma_g^F$ avec les états du continuum) et tous les caractères des courbes de potentiel de systèmes plus lourds. Il permet de plus une comparaison directe entre les prévisions faites à partir d'un diagramme de corrélation et celles faites à partir des vraies courbes de potentiel.

.- Passant aux S.E.T , l'intégration sur Θ des S.E.D élastiques ou d'échange de charge résonnant ,l'intégration sur b des probabilités de transition P(b) pour obtenir la S.E.T d'excitation $\sigma = 2\pi \int_0^{b_{max}} P(b).b.db$ (a)

devrait se traduire par une disparition des oscillations et donner :

— Dans le cas élastique , une S.E.T à décroissance lente en fonction de la vitesse de collision de la forme $\sigma = (a - b\mathrm{Log}.v)^2$; la S.E.T élastique s'écrit aussi sous la forme (a) : $\sigma = 2\pi . \int_0^\infty \left| \exp.2i\,\delta(b) - 1 \right|^2 b.db$ (b)

— Dans le cas inélastique , une S.E.T de la forme présentée au chapitre I. : Seuil suivi d'une montée rapide vers un maximum et décroissance lente.

Or un grand nombre de S.E.T se sont révélées oscillantes autour des S.E.T précédentes que nous qualifierons de S.E.T moyennes .

- Le premier type d'oscillations en S.E.T est celui qui affecte les S.E.T élastiques lors de collisions entre un atome alcalin et un atome de mercure (Neumann et Pauly 1970). Un seul potentiel intervient dans ce processus , attractif à grande distance et répulsif à courte distance , du type de celui de la figure II.1 . Les oscillations sont dues à un effet Glory : L'expression (b) de σ se réécrit

$$\sigma = 2\pi \int \sin^2 \delta(b).b.db$$

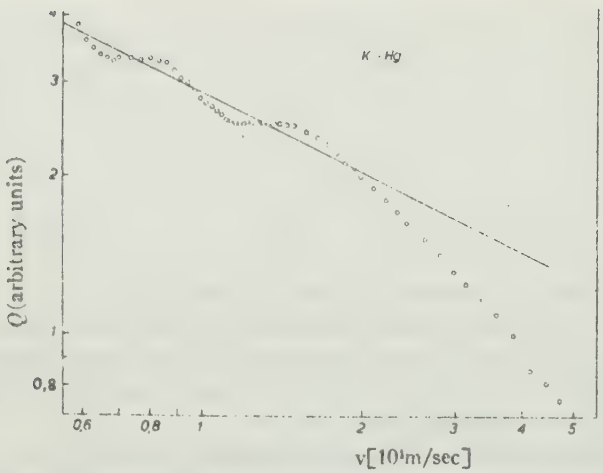
et elle ne peut osciller que s'il existe une valeur b_o de b pour laquelle la phase $\delta(b)$ est stationnaire; ceci a lieu quand Θ s'annule pour la valeur finie b_o d'après la relation $\Theta = \pi - d(2\delta)/db$. (figure II. 12)

Le même phénomène existe pour la collision $N_a + C_s$; cet état donne naissance à deux potentiels ($^1\Sigma^+$ et $^3\Sigma^+$) et la S.E.T présente deux systèmes d'oscillations, chacun du à l'effet Glory donné par l'un des potentiels.

- Le second type d'oscillations est celui qui affecte :

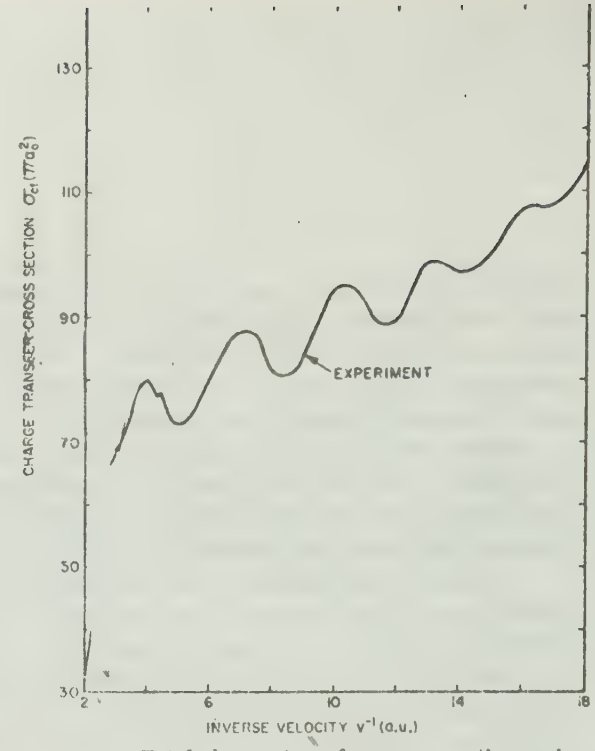
• Soit les S.E.T élastiques ou d'échange de charge résonnant de certains systèmes symétriques tels que $L_i^+ + L_i$, $R_b^+ + R_b$, $C_s^+ + C_s$.

•• Soit les S.E.T d'échange de charge de certains systèmes asymétriques tels que $R_b^+ + Cs$, ces réactions étant inélastiques mais ayant un faible défaut de résonance (De l'ordre d'une fraction d'électron-volt).



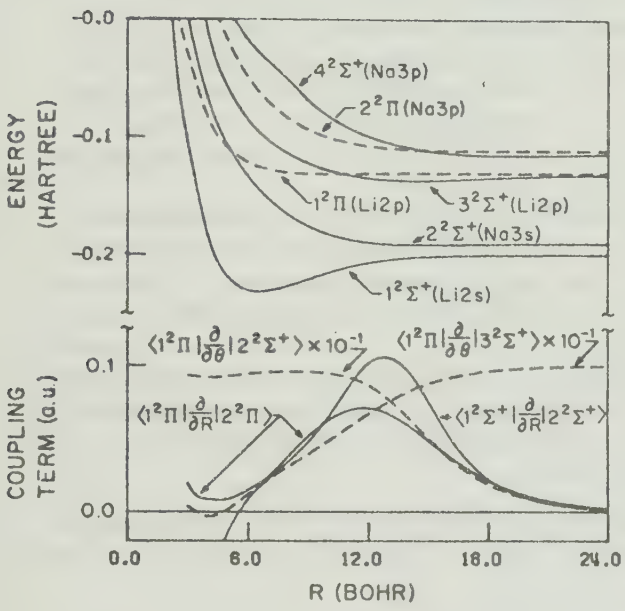
. Measured velocity dependence of the total scattering cross sections for K-Hg collisions.

FIGURE II; 12 (NEUMANN , PAULY 1970)



Total charge-transfer cross section vs ion velocity

FIGURE II. 13 (Perel et al. 1969)



The potential energy curves and coupling terms between various states of the $LiNa^+$ molecule. Energy curves for the first four $^2\Sigma^+$ states and the first two $^2\Pi$ states are included [atomic units ($\hbar = 1$, $|e| = 1$, $m_e = 1$) are used; 1 hartree = 27.211 eV, 1 bohr = 0.529 17 Å]. The $\Sigma - \Pi$ coupling terms $\langle \Pi_i | \partial/\partial\theta | \Sigma_j \rangle$ [see Eq. (3c)] are scaled by a factor of 1/10.

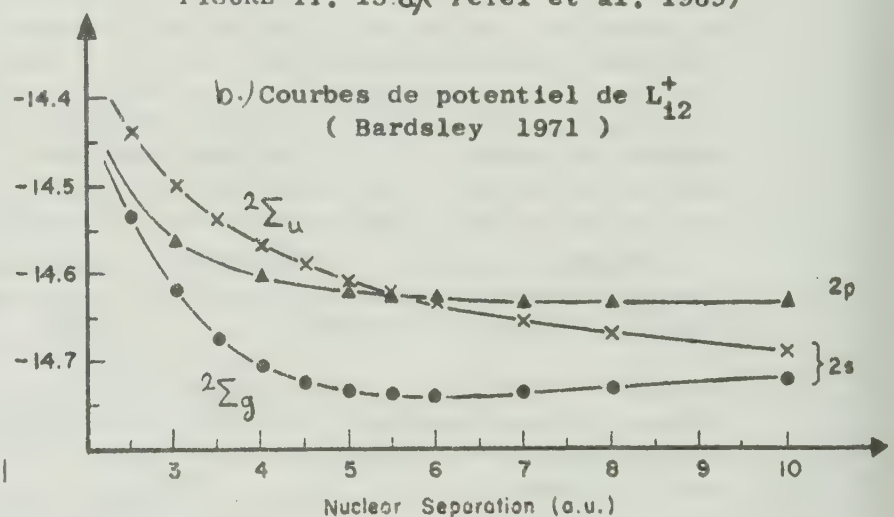
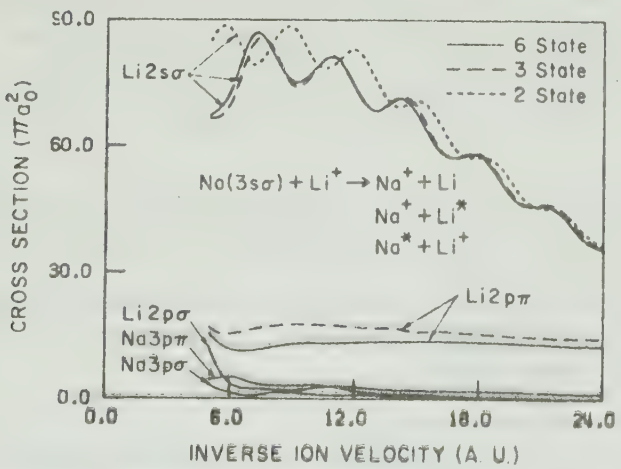
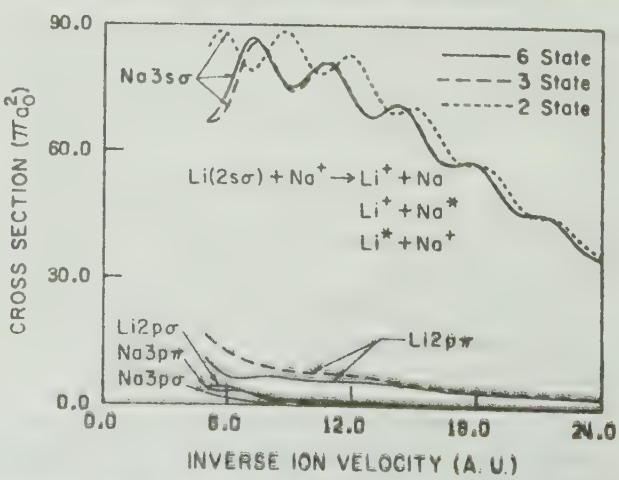


FIGURE II. 14 (Melius , Goddard III 1972)





Comparison of the theoretical cross sections to individual atomic states using six-state, three-state, and two-state approximations for collisions of $Na + Li^+$ and $Li + Na^+$ (1 a.u. velocity = 2.18×10^8 cm/sec; $\pi a_0^2 = 0.89 \times 10^{-16}$ cm^2).

Dans le cas élastique $L_i^+ + L_i$ (J.Perel et al. 1969), l'état initial donne deux états électroniques stationnaires $^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_u$ se séparant quand R décroit , ce qui est analogue au cas de $H_e^+ + H_e$,et la S.E.D sera oscillante en fonction de τ pour les mêmes raisons que celle de $H_e^+ + H_e$; mais ces oscillations dépendent fortement des paramètres d'impact et doivent disparaître lors de l'intégration sur b; cependant , d'après F.J.Smith (1966) , la S.E.T oscille en fonction de l'énergie s'il existe un paramètre d'impact b_o tel que la différence de phase entre les ondes qui ont suivi les chemins $^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_u$ soit stationnaire pour $b=b_o$ et l'existence de b_o est liée à celle d'un extrémum de la différence $U_{2\Sigma g} - U_{2\Sigma u}$ pour une valeur R_o de R finie. Les courbes de potentiel calculées par Bardsley (1971) ont bien une séparation maximum pour $R_o = 4$ u.a ; de plus , l'état $^2\Sigma_u$ est croisé à distance finie par un état $^2\Pi_u$ (à 5,6 u.a) et le couplage rotationnel qui a lieu en ce croisement peut être responsable de l'écart entre la phase des oscillations expérimentales et la phase des oscillations calculée dans l'approximation à deux états $^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_u$. (figures II.13 a et b)

L'explication des oscillations des S.E.T d'excitation quasi-résonnante diffère peu de la précédente et a été donnée au chapitre I. De nouveau , deux états suffisent pour décrire le processus qui seront par exemple pour la collision :

$$L_i^+ + N_a \longrightarrow L_i + N_a^+$$

les deux états de même symétrie $^2\Sigma^+$ se dissociant vers l'état initial ou final; Au lieu d'une superposition à l'infini de deux ondes se déplaçant dans des potentiels de symétries différentes , il y a ici peuplement du canal excité lors du rapprochement des particules si les deux états $^2\Sigma^+$ sont localement couplés au voisinage de $R = R_i$, puis mélange des deux amplitudes ainsi créées " à l'aller" lorsque les particules passent de nouveau par R_i quand elles se séparent ; si la différence des deux potentiels passe par un extrémum pour une valeur $R_o < R_i$, les oscillations se maintiennent en S.E.T. (figures II. 14 a et b)

L'interaction en R_i est généralement traitée dans le cadre du modèle de Demkov (c.f Bibliographie du chapitre I.) ; la valeur de R_i est grande (de l'ordre de 13 u.a pour $L_i^+ + N_a$) ce qui explique en partie l'importance des S.E.T , de l'ordre de 10^{-14} cm^2 ce qui est à comparer aux S.E.T d'excitation de l'ordre de 10^{-19} cm^2 pour une collision $H_e^+ + H_e$; l'autre raison de l'importance de la S.E.T vient de ce que la vitesse relative des noyaux en R_i dépend peu de la barrière centrifuge qui décroit en $1/R^2$ et donc dépend peu de b ou ℓ ; par suite , si la probabilité de transition prend la valeur 1/2 pour une énergie de collision donnée et une valeur de ℓ donnée, elle garde cette valeur 1/2 pour à peu près toutes les ondes partielles , ce qui n'est pas le cas pour les croisements localisés à courte distance internucléaire où la vitesse relative dépend fortement de ℓ . La relativement faible profondeur de modulation des oscillations vient de ce l'intervalle des valeurs de b , centré sur b_o,est étroit vis-à-vis de l'ensemble des valeurs de b participant à l'excitation.

Dans l'approximation à deux états , les S.E.T pour le processus d'excitation $L_i + N_a^+ \longrightarrow L_i^+ + N_a$ et pour le processus inverse $L_i^+ + N_a \longrightarrow L_i + N_a^+$ sont égales, alors que la S.E.T du second processus est expérimentalement plus grande que celle du premier ; de plus la théorie à deux états ne prédit pas correctement la phase de ces oscillations. C.Melius et W.Goddard (1972)ont montré que ces désaccords sont corrigés quand on tient compte du couplage rotationnel entre l'état $^2\Sigma^+$ se dissociant vers $L_i^+ + N_a$ et un état $^2\Pi$ se dissociant vers $N_a^+ + L_i(2p)$, le croisement ayant lieu pour 5,1 u.a . Cette S.E.T a été calculée par C.Melius et al. en intégrant les équations couplées de la méthode I.P.M avec des couplages dynamiques alors que R.Olson a étudié la même S.E.T en utilisant le modèle de Demkov où le terme de couplage , variant exponentiellement avec R , provient du hamiltonien électronique lui-même.

Les S.E.T pour les processus :

$$H_e^+ + \text{Alcalin} \longrightarrow H_e\ (2^{1,3}S, 2^{1,3}P) + (\text{Alcalin})^+$$

étudiées par F.T.Smith et Olson (1973) présentent aussi de légères oscillations de nature analogue aux précédentes.

.- Le troisième type d'oscillations en S.E.T est caractéristique des processus d'excitation avec de grands défauts de résonance , supérieurs à dix électron - volts . Les premières oscillations de ce type ont été mises en évidence par Dvoretsky et Nevick pour l'excitation d'un grand nombre de niveaux radiatifs de l'hélium lors de la collision $H_e^+ + H_e(1s^2)$ et depuis , un grand nombre d'expériences portant sur d'autres systèmes , dont la liste est faite dans la bibliographie de ce chapitre ,ont révélé la présence du même phénomène.

Si , ce qui est prévisible , les valeurs absolues des S.E.T diminuent au fur et à mesure que le nombre quantique principal n_s de l'état excité augmente ,par contre l'importance des oscillations (Leur profondeur de modulation) dépend peu de n_s et est même supérieure pour les niveaux $n_s=4$ à celle des niveaux $n_s=3$ pour le système H_{e2}^+. L'importance des oscillations dépend surtout du moment angulaire électronique L de l'état excité étudié pour $H_e^+ + H_e$ ou de J ($\vec{L}+\vec{S} = \vec{J}$) pour $N_a^+ + N_e$.

Le mécanisme de peuplement des états excités pour la collision $H_e^+ + H_e$ est bien connu : L'un des canaux corrélés à l'état initial , $^2\Sigma_g^F$, croise vers R = 1,4 u.a tous les canaux $^2\Sigma_g^*$ corrélés à des états monoexcités à l'infini; tous ces croisements ont les mêmes caractéristiques , mêmes différences de pentes et même type de transition à deux O.M assurée par l'interaction de configuration , et donc ce processus de peuplement ne peut expliquer à lui seul pourquoi ce sont les niveaux S plutôt que P ou D dont les S.E.T oscillent, outre le fait que les oscillations L.Z.S dues à un processus de peuplement par croisement disparaissent après intégration sur le paramètre d'impact.

La solution de ce problème a été trouvée par ROSENTHAL (1969); son modèle de déroulement de la collision peut être scindé en trois parties :

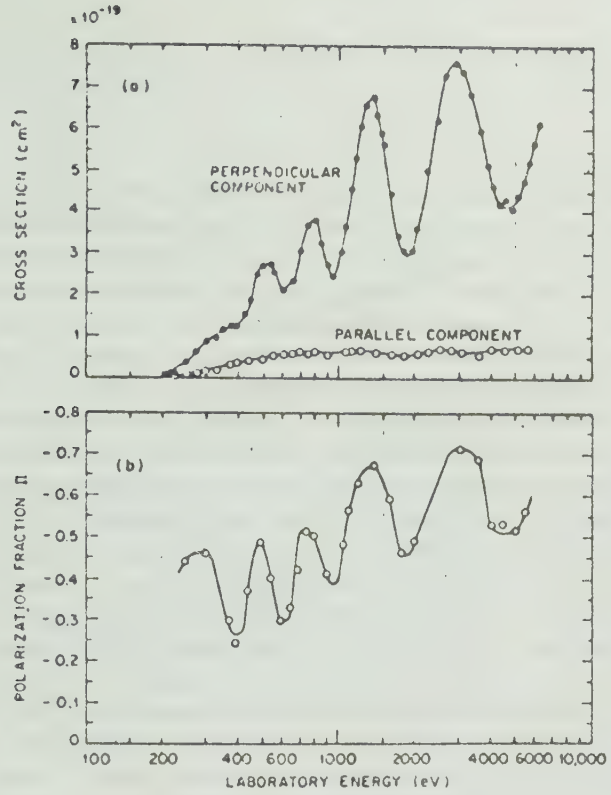
• Le mécanisme primaire d'excitation dans lequel l'état initial $^2\Sigma_g^F$ peuple par croisement à courte distance internucléaire au moins deux canaux excités $^2\Sigma_g^1$ et $^2\Sigma_g^2$.

•• Un déphasage se produit entre les amplitudes sur les deux canaux excités lors de la séparation des particules, du aux différences de vitesses des noyaux dans des potentiels différents.

••• Les amplitudes ainsi déphasées sur chaque canal sont partiellement réunies à l'occasion d'une interaction localisée à grande distance internucléaire entre les deux canaux et les amplitudes ainsi superposées au-delà de cette région d'interaction interfèrent constructivement ou destructivement selon la différence de phase développée avant cette région , cette différence de phase dépendant de l'énergie de collision et très peu du paramètre d'impact comme on le verra.

L'existence d'interactions entre états moléculaires à grande distance internucléaire a déjà été mise en évidence pour les processus d'échange de charge quasi-résonant (Modèle de Demkov); évidemment pour $H_e^+ + H_e$, vu le grand défaut de résonance (19,8 à 24,5 eV.),ce processus ne peut intervenir dans la voie d'entrée mais les états excités sont eux suffisamment voisins entre eux à l'infini pour être localement couplés à grand R . Pour une collision symétrique comme $H_e^+ + H_e$,l'interaction n'est pas en fait du type Demkov mais un croisement Landau-Zener dont l'origine physique (c.f Annexe B.)est liée à l'effet Stark qui sépare les orbitales atomiques s , p , d , et à la promotion électronique des O.M correspondantes qui agit en sens inverse à plus courte distance internucléaire d'où un croisement quand la promotion compense l'effet Stark. Pour des collisions asymétriques comme $N_a^+ + N_e$, $H_e^+ + N_e$, les deux types de couplage ,Landau-Zener et Demkov ,peuvent alterner selon le niveau étudié.

Maintenant, si un grand nombre de S.E.T d'excitation pour divers couples de particules oscillent en fonction de l'énergie , il existe quand même des couples de particules qui ,à partir d'états initiaux particuliers , conduisent à des états excités dont aucun n'a une S.E.T oscillante; tel est le cas pour $H^+ + H(1s)$, $H_e^+(1s) + H(1s)$, $N_e^+(2p^5) + H_e(1s^2)$, $L_i^+ + N_e$,... ; aussi peut on chercher les conditions générales que doivent remplir les systèmes en collision pour qu'au moins certaines de leurs S.E.T oscillent.



(a) Absolute emission cross sections as a function of ion-beam energy for the perpendicular and parallel components of Ne I 6266-Å radiation. These components have been corrected for intensity anisotropy such that the sum will give the total absolute emission cross sections. The structure in the cross sections is reproducible to 5% while the absolute magnitudes of the total cross sections are uncertain to 50%. The small amount of structure present in the parallel component may be attributed to an imperfect polarizer and finite acceptance angle. (b) Polarization fraction $\Pi = (I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp})$ as a function of ion-beam energy for Ne I 6266-Å radiation (arising from a $J = 1$ to $J = 0$ transition) as a result of $Na^+ + Ne$ collisions.

FIGURE II. 15 (Tolk et al/ 1973)

Pour avoir un grand nombre de canaux excités et des amplitudes de modulation souvent comparables sur deux niveaux qui oscillent en opposition de phase, il faut que tous ces canaux inélastiques soient peuplés de façon à peu près identique donc que l'un des états moléculaires corrélés à l'état initial croise très franchement, avec une grande différence de pentes, l'ensemble des niveaux moléculaires corrélés à des états monoexcités à l'infini. Ceci se produit seulement quand l'état fondamental est corrélé à un état de l'atome-uni comportant une ou plusieurs vacances en couche interne alors que les états monoexcités à l'infini correspondent à des états peu excités de l'atome-uni. Les diagrammes de corrélation diabatiques permettent ainsi de prédire quelles combinaisons de corps, et avec quels états initiaux, sont susceptibles de donner des sections d'excitation oscillantes. Par exemple, le système $H_e^+ + N_e(2p^6)$ donne des S.E.T oscillantes car cet état initial correspond, pour R=O, à un état de l'atome-uni comportant une vacance dans la couche interne $2p\sigma$; par contre les systèmes $H_e(1s^2) + N_e^+(2p^5)$ ou $L_i^+(1s^2) + N_e(2p^6)$ pour lesquels la couche $2p\sigma$ est remplie ne donnent pas de S.E.T d'excitation oscillantes (Parallèlement à l'absence d'oscillations, les seuils d'excitation sont mal définis et les S.E.T sont très lentement croissantes avec l'énergie de collision.). Un autre exemple est fourni par les différences de comportement des S.E.T d'excitation des trois systèmes : $N_a^+ + N_e$, $M_g^+ + N_e$, $A_l^+ + N_e$; certaines S.E.T oscillent pour les deux premiers systèmes mais pas pour le troisième (figure II.15) :

Le premier système, avec $N_a^+(2p^6)$, conduit à un état de l'atome-uni ayant deux vacances dans la couche interne 3s ; le second, avec $M_g^+(2p^63s)$, donne une vacance dans la couche 3s ; enfin le dernier, avec $A_l^+(2p^63s^2)$, est corrélé à un état de l'atome-uni n'ayant plus de vacance dans la couche 3s.

Ces vacances dans les couches internes de l'état de l'atome-uni corrélé à l'état initial sont évidemment dues à la promotion simultanée de plusieurs électrons appartenant aux couches internes des atomes séparés (Pour $N_a^+ + N_e$, les électrons $\sigma 2sN_e$, $\sigma 2pN_a$, $\sigma 2pN_e$ sont respectivement promus vers $3p\sigma$, $3d\sigma$, $4f\sigma$ dans l'atome-uni.) ou à la couche de valence des atomes-séparés (Pour $H_e^+ + H_e$, deux électrons "de valence" $\sigma 1s$ sont promus vers $2p\sigma_u$). Ces promotions sont dues aux recouvrements des orbitales atomiques centrées sur chaque noyau et ces orbitales sont peu étendues pour des électrons internes ou de valence ; par suite l'ascension du potentiel de l'état initial vers un état multiplement excité de l'atome-uni ne commence qu'à très courte distance internucléaire et ce fait, joint au grand écart en énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité, à l'infini, assure que tous les croisements internes, y compris le premier qui est par exemple le croisement $^2\Sigma_g^F - {}^2\Sigma_g(2^1S)$ pour $H_e^+ + H_e(1s^2)$, ont un comportement très diabatique dès que le seuil est dépassé de quelques électron-volts.

Ainsi un grand défaut de résonance apparait aussi être une condition favorable pour qu'un grand nombre d'états excités soient peuplés avec des amplitudes comparables même si ces amplitudes sont faibles.

Un système qui remplit mal cette dernière condition est le système $H_e^+ + H_e(1s2s)$. Certes il lui correspond un état initial $^2\Sigma_g^*$ $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u)$ diexcité à l'atome-uni et il croisera donc l'ensemble des états $^2\Sigma_g^*$ monoexcités à l'atome-uni. Néanmoins le défaut de résonance est petit, de l'ordre de 1 eV pour l'excitation des niveaux $H_e(1s2p)$, et l'orbitale atomique 2s est assez étendue pour que sa promotion commence à relativement grande distance internucléaire. Il en résulte un croisement vers 5 u.a entre l'état initial et l'état $^2\Sigma_g$ corrélé à $H_e(2^1P)$ présentant une faible différence de pentes et ayant donc un comportement très adiabatique aux faibles énergies de collision. Par suite, l'état $^2\Sigma_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u)$ aura été dépeuplé au profit de l'état $^2\Sigma_g(1s\sigma_g^2 3d\sigma_g)$ au moment où il croisera, cette fois franchement, les états $^2\Sigma_g$ se dissociant vers $H_e^+ + H_e(n_s=3,4,\ldots)$. Il est probable que le croisement à 5 u.a ne prendra un comportement diabatique qu'à partir d'énergies de collision telles que les croisements externes entre états monoexcités du modèle de Rosenthal soient devenus inaptes à mélanger les amplitudes y arrivant.

Nous allons maintenant étudier plus en détails le modèle de Rosenthal et en déduire certaines caractéristiques des oscillations.

§II) Oscillations en fonction de l'énergie de collision, et en opposition de phase, des S.E.T d'exdtation de deux niveaux voisins en énergie.

Prenons comme exemple la collision $H_e^+(1s)+H_e(1s^2)1^1S$ ayant pour résultat l'excitation des deux niveaux 3^3S et 3^1S de l'atome d'hélium, l'expérience montrant que les S.E.T de ces réactions oscillent en fonction de l'énergie et en opposition de phase l'une avec l'autre :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s^2)1^1S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s3s)3^1S - \Delta E_1$$
$$H_e^+(1s) + H_e(1s^2)1^1S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s3s)3^3S - \Delta E_2 \qquad (1)$$

La figure II(16) donne le schéma des niveaux de la quasi-molécule intermédiaire H_{e2}^+, réduit aux trois niveaux à priori responsables des oscillations des S.E.T : L'état initial est très séparé en énergie des deux états finaux (ΔE_1= 22,918 eV., ΔE_2=22,716 eV.),eux-mêmes très voisins l'un de l'autre.

Des deux états moléculaires $^2\sum_g^F$ et $^2\sum_u^F$ corrélés à l'étatinitial i , seul le premier, noté U_o^d sur la figure, peut conduire à basse énergie à l'exdtation des niveaux $n_s \geqslant 3$, le niveau $^2\sum_u^F$ ne croisant aucun des niveaux excités $^2\sum_U^*$. Donc chaque état final 3^1S ou 3^3S est peuplé par l'intermédiaire seulement des états $^2\sum_g^*$ auxquels il est corrélé , états notés U_1^d et U_2^d sur la figure. Comme seuls des états de symétrie "g"participent à l'exdtation et comme l'influence des facteurs de translation électronique est négligeable à basse énergie, les S.E.T d'excitation directe et d'exdtation avec échange doivent être égales; les S.E.T obtenues par Dvoretski-Novick représentent la somme de l'exdtation directe et avec échange puisque les rayonnements émis par la cible et par le faisceau ne sont pas séparés (par effet Doppler par exemple).

Les états finaux étant des états S, corrélés à des états $\sum$ seulement, le couplage rotationnel $\sum \rightarrow \prod$ ne peut contribuer à leur peuplement au premier ordre (Il faudrait un double couplage rotationnel $\sum \rightarrow \prod \rightarrow \sum$)

Suivant Rosenthal, l'oscillation de la S.E.T d'exdtation d'un niveau est due à une interaction localisée à grande distance internucléaire entre des états peuplés de façon cohérente à courte distance internucléaire à partir de l'état initial. De plus , si les deux S.E.T sont en opposition de phase , ceci signifie que les amplitudes sur U_1^d et U_2^d avant la traversée du point R_3 sont des fonctions non-oscillantes de l'énergie et donc qu'aucun croisement de U_1^d et U_2^d avec d'autres états $^2\sum_g^*$ ne peut mélanger les amplitudes de façon efficace au-delà de R_1 ,excepté le croisement R_3 . On peut donc limiter l'ensemble des états $^2\sum_g^*$ excités aux deux états U_1^d et U_2^d dans la mesure où seule l'explication de la structure oscillante est cherchée et non la valeur absolue de la S.E.T .

Suivons le déroulement de la collision : Partant de l'état initial i , les niveaux U_1^d et U_2^d initialement vacants sont peuplés par des transitions du type Landau-Zener en R_1 et R_2 lors du rapprochement des particules le long de U_o^d . Les points tournants B_o,B_1,B_2 étant atteints, les particules rebroussent chemin et de nouvelles transitions ont lieu en R_1,R_2 . Ainsi cinq chemins différents peuvent être suivis avant d'arriver dans la zone de couplage R_3 ; ces chemins sont notés $(\alpha)_1$,$(\beta)_1$,$(\gamma)_1$ et $(\beta)_2$,$(\gamma)_2$ sur la figure.Les cinq amplitudes associées à ces cinq chemins , déphasées entre elles , se superposent sur U_1^d et U_2^d après le croisement R_3.

Suivant Bobashev, le schéma des niveaux d'énergie potentielle de la figure II(16) peut être remplacé par celui de la figure II(17) où le côté gauche ($t<0$) représente l'approche des particules et le côté droit leur séparation ($t>0$). Cette figure implique que l'on choisisse une loi de mouvement unique dans les trois potentiels,par exemple : $R^2 = b^2 + v^2t^2$ (Mouvement rectiligne et uniforme correspondant au paramètre d'impact b). Les trois "points tournants" sont alors confondus en R=b et correspondent à l'instant t=0. Ceci nécessite que l'énergie de collision E soit très supérieure aux énergies potentielles d'interaction des particules. Au voisinage des seuils , ou lorsque l'énergie potentielle varie de facon importante comme aux distances inférieures à R_1,la vitesse restant néanmoins suffisamment importante pour que l'approximation quasi-classique s'applique, on pourrait utiliser les intégrales d'action classiques le long des diverses trajectoires possibles pour définir les déphasages entre les amplitudes qui suivent ces chemins.Mais on verra que le comportement oscillatoire des S.E.T ne dépend que des déphasages développés après le second passage en R_2 et, au-delà de R_2 , les potentiels U_1^d et U_2^d varient peu et lentement.

FIGURE II.16

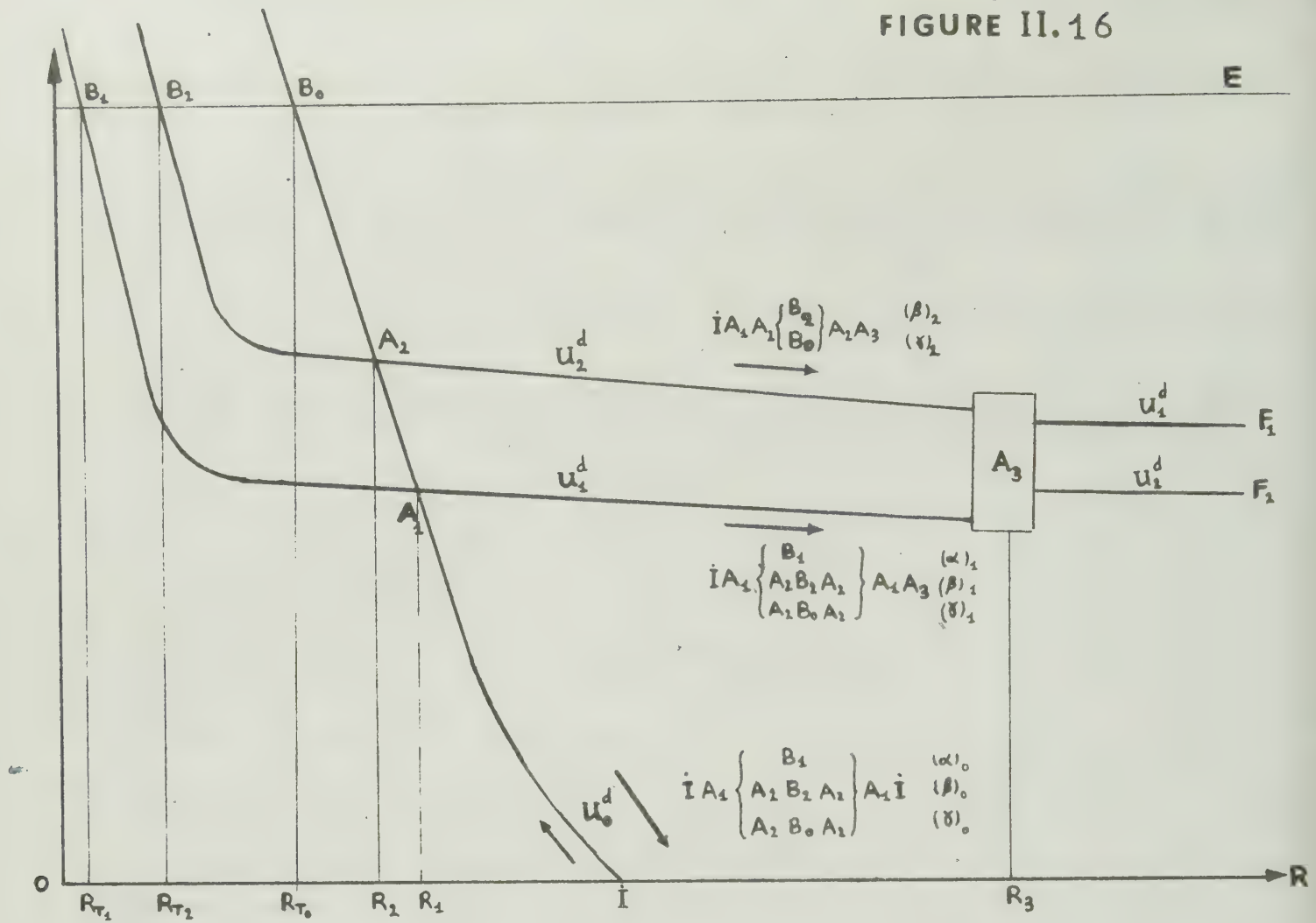
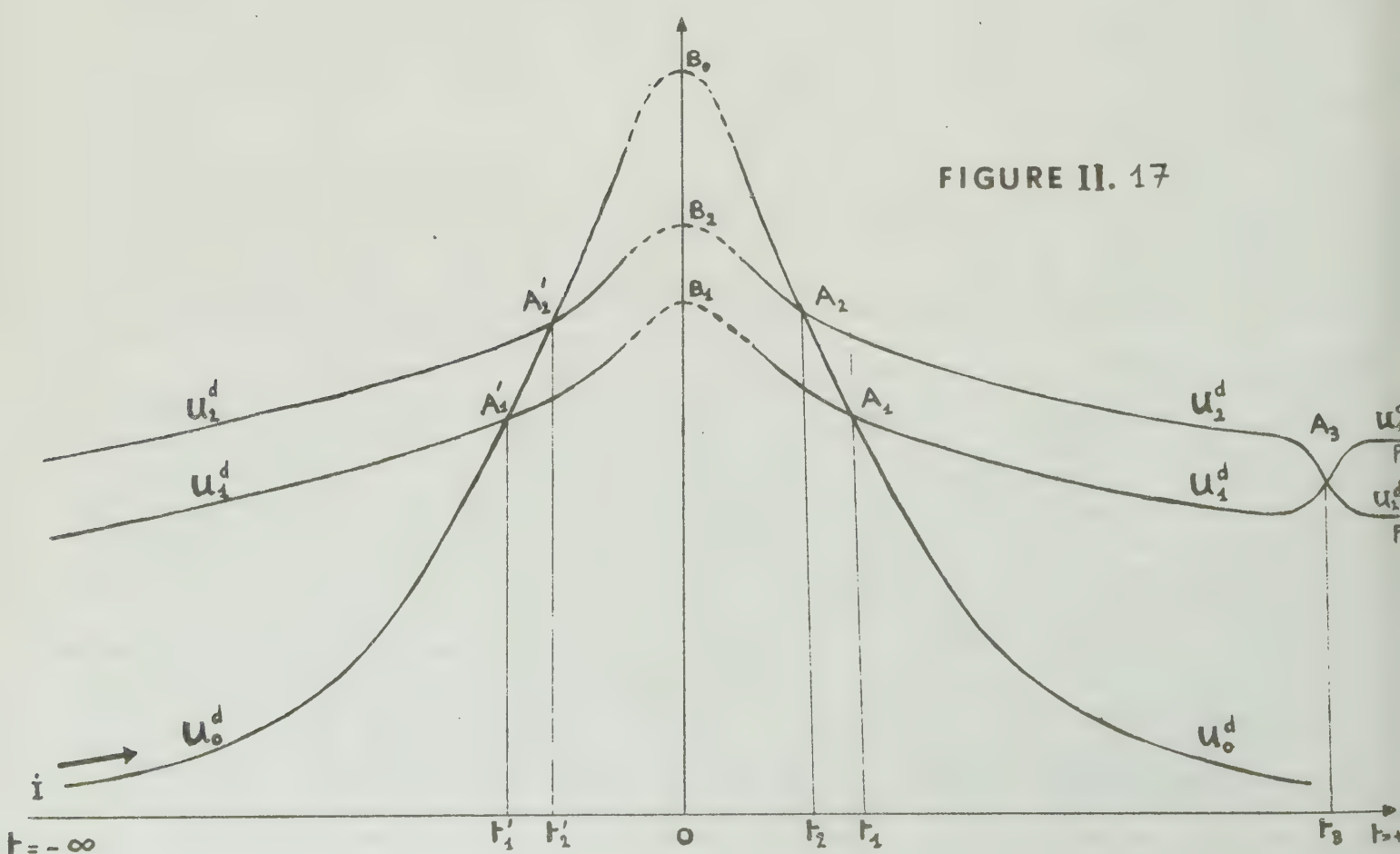


FIGURE II. 17



On supposera que :

- L'énergie est suffisante pour que les points tournants B_o , B_1 , B_2 soient, pour la majorité des ondes partielles , éloignés des points de croisement de sorte que l'on puisse considérer comme indépendantes les transitions à l'aller et au retour en chaque point R_1 et R_2 et que l'on puisse définir des intégrales d'action quasi-classiques le long du chemin $A_1B_1A_1$ par exemple.
- Les largeurs des zones de transition δR_1 et δR_2 ,centrées respectivement sur R_1 et R_2 ,sont suffisamment petites pour ne pas se recouvrir.

Les amplitudes $c_{i,j}(t_k^+)$ sur les niveaux U_i^d, U_j^d se croisant au point R_k, juste après le passage à l'instant t_k en ce point , sont reliées aux amplitudes $c_{i,j}(t_k^-)$ immédiatement avant le passage par la matrice (c.f Chapitre I, relations 43 et 44) :

$$\begin{pmatrix} c_i(t_k^+) \\ c_j(t_k^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_k & -a_k \\ a_k^* & d_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i(t_k^-) \\ c_j(t_k^-) \end{pmatrix} \qquad \text{où : } U_i(t_k^-) > U_j(t_k^-) \qquad (2)$$

La phase φ_k du coefficient a_k étant définie comme au chapitre I. , le déphasage dû au mouvement dans le potentiel U_i^d entre deux croisements R_k et R_m est donné par:

$$\frac{1}{\hbar}\int_{t_K}^{t_m} U_i^d(R(t)).dt \equiv U_i(t_k,t_m) \qquad (3)$$

et entre deux croisements , l'amplitude $c_i(t)$ ne dépend du temps que par l'intermédiaire du facteur de phase $\mathbf{Exp(-iU_i(t_k,t))}$.

Ψ_o^d, Ψ_1^d, Ψ_2^d étant les fonctions d'onde électroniques diabatiques associées aux niveaux U_o^d, U_1^d , U_2^d , la fonction d'onde électronique totale à un instant quelconque t s'écrit: $\Psi(t) = c_o(t)\Psi_o^d + c_1(t)\Psi_1^d + c_2(t)\Psi_2^d$

avec les conditions initiales :

$$c_o(-\infty) = 1 \ , \ c_1(-\infty) = c_2(-\infty) = 0$$

Comme nous ne chercherons pas par la suite à calculer la S.E.D , ni même la S.E.T en valeur absolue, on ne tiendra pas compte de la phase développée entre $t=-\infty$ et $t= t_1^{1-}$ ni des pertes d'amplitude possibles dans la voie d'entrée par suite de croisements avec des états moins excités que U_1^d , U_2^d et on posera directement :

$$c_o(t_1^{1-}) = 1 \ , \ c_1(t_1^{1-}) = c_2(t_1^{1-}) = 0 \qquad (4)$$

Appliquons la matrice de transformation des amplitudes (2) à tous les croisements qui ont lieu entre t_1^{1-} et t_1^+. Les amplitudes $c_i(t)$ sur chaque niveau ,compte tenu des déphasages développés entre chaque croisement , sont successivement :

A t = 0 , en B_o : $c_o(0) = +d_1\, e^{-i\,U_o(r_1',r_2')}\, d_2\, e^{-i\,U_o(r_1',0)}$

en B_2 : $c_1(0) = +d_1\, e^{-i\,U_o(r_1',r_2')}\,(-a_2)\, e^{-i\,U_1(r_1',0)}$

en B_1 : $c_1(0) = (-a_1)\, e^{-i\,U_1(r_1',0)}$

A $t=t_1^+$, sur U_2^d : $c_2(r_1) = c_o(0)\, e^{-i\,U_o(0,r_2)}\, a_1^*\, e^{-i\,U_1(r_2,r_1)} + c_1(0)\, e^{-i\,U_2(0,r_2)}\, d_2\, e^{-i\,U_1(r_2,r_1)}$ (5)

sur U_1^d : $c_1(r_1) = c_o(0)\, e^{-i\,U_o(0,r_2)}\, d_2\, e^{-i\,U_o(r_2,r_1)}\, a_1^* + c_1(0)\, e^{-i\,U_2(0,r_2)}\, (-a_2)\, e^{-i\,U_o(r_2,r_1)}\, a_1^* + c_1(0)\, e^{-i\,U_2(0,r_2)}\, d_2$

sur U_o^d : $c_o(r_1) = c_o(0)\, e^{-i\,U_o(0,r_2)}\, d_2\, e^{-i\,U_o(r_2,r_1)}\, d_1 + c_1(0)\, e^{-i\,U_2(0,r_2)}\, (-a_2)\, e^{-i\,U_o(r_2,r_1)}\, d_1 + c_1(0)\, e^{-i\,U_2(0,r_2)}\, (-a_1)$

Les deux termes de $c_2(t_1)$ sont respectivement associés aux chemins $(\gamma)_2$ et $(\beta)_2$ de la figure (16) et les trois termes de $c_1(t_1)$ aux chemins $(\gamma)_1$,$(\beta)_1$,$(\alpha)_1$.

Posons : $\Phi_2 = -2\varphi_2 + U_1(r_2',r_2) - U_o(r_2',r_2)$

et : $\Phi_1 = -2\varphi_1 + U_1(r_1',r_1) - U_o(r_1',r_1)$ (6)

on obtient :

$$c_2(t_1) = d_1 d_2 |a_2|\, e^{-i\varphi_2 - iU_0(r'_1,r_2) - iU_2(r_2,r_1)} \left[1 - e^{-i\Phi_2}\right]$$

$$c_1(t_1) = d_1 |a_1|\, e^{-i\varphi_1 - iU_0(r'_1,r_1)} \left[d_2^2 + |a_2|^2 e^{-i\Phi_2} - e^{-i\Phi_1}\right] \qquad (7)$$

$$c_0(t_1) = e^{-iU_0(r'_1,r_1)} \left[d_1^2 d_2^2 + d_1^2 |a_2|^2 e^{-i\Phi_2} + |a_1|^2 e^{-i\Phi_1}\right]$$

Avec $p_1 = \mathrm{Exp}(-2\pi\gamma_1) = d_1^2$ et $1-p_1 = |a_1|^2$, on a :

$$\begin{cases} C_2(r_1) = \sqrt{p_1 p_2 (1-p_2)}\; e^{-i\varphi_2 - iU_0(r'_1,r_2) - iU_2(r_2,r_1)} \left[1 - e^{-i\Phi_2}\right] \\ |C_2(r_1)|^2 = 4 p_1 p_2 (1-p_2) \sin^2 \dfrac{\Phi_2}{2} \end{cases} \qquad (8)$$

$$\begin{cases} C_1(r_1) = \sqrt{p_1(1-p_1)}\; e^{-i\varphi_1 - iU_0(r'_1,r_1)} \left[p_2 + (1-p_2) e^{-i\Phi_2} - e^{-i\Phi_1}\right] \\ |C_1(r_1)|^2 = 2 p_1 (1-p_1) \left[1 - p_2(1-p_2) + p_2(1-p_2)\cos\Phi_2 - p_2 \cos\Phi_1 - (1-p_2)\cos(\Phi_1 - \Phi_2)\right] \end{cases} \qquad (9)$$

$$\begin{cases} C_0(r_1) = e^{-iU_0(r'_1,r_1)} \left[p_1 p_2 + p_1(1-p_2) e^{-i\Phi_2} + (1-p_1) e^{-i\Phi_1}\right] \\ |C_0(r_1)|^2 = p_1^2 p_2^2 + p_1^2 (1-p_2)^2 + (1-p_1)^2 + 2p_1^2(1-p_2) p_2 \cos\Phi_2 + 2p_1 p_2 (1-p_1)\cos\Phi_1 + 2p_1(1-p_1)(1-p_2)\cos(\Phi_1 - \Phi_2 \end{cases} \qquad (10)$$

On a évidemment :

$$|C_0(r_1)|^2 + |C_1(r_1)|^2 + |C_2(r_1)|^2 = 1$$

Les relations (9) et (8) donnent la probabilité de transition vers les niveaux U_1^d et U_2^d pour un double passage aux croisements internes R_1 et R_2 et généralisent la relation (45) du chapitre I. , établie pour un seul croisement, au cas où deux états excités interviennent.

Le facteur p_1 dans $|c_2(t_1)|^2$ traduit une perte d'amplitude sur la voie U_o^d lors du rapprochement des particules avant que U_o^d ne croise l'état U_2^d. Si d'autres niveaux U_{-1}^d, ... , U_{-n}^d croisent U_o^d à une altitude en énergie inférieure à $U_1^d(R_1)$, toutes les probabilités précédentes sont à multiplier par le facteur $p_{-1}p_{-2}\ldots p_{-n}$. Un exemple de niveaux U_{-n}^d pour la collision (1) étudiée est donné par les trois niveaux $^2\Sigma_g^*(2s\sigma_g, 3d\sigma_g$ et $3s\sigma_g) \equiv U^d_{-3,-2,-1}$ se dissociant vers $n_a = 2,3$ .On aura donc en réalité dans ce cas :

$$c_o(t_1^{-\prime}) = \left(1/\sqrt{2}\right).\sqrt{p_{-3}p_{-2}p_{-1}}\; \mathrm{Exp}\left(-iU_o(-\infty, t_1^{\prime -})\right)$$

Ces pertes dans la voie d'entrée affectent de façon égale les peuplements des niveaux U_1^d et U_2^d .

La relation (9) montre l'influence d'un état supérieur U_2^d sur le peuplement de l'état U_1^d. En moyennant sur les oscillations des cosinus, on a :

$$\left\langle |c_1(t_1)|^2 \right\rangle = 2p_1(1-p_1)\left[1 - p_2(1-p_2)\right]$$

Cette relation se généralise si on veut tenir compte des pertes d'amplitude sur tous les niveaux $U_3^d, \ldots, U_n^d$ croisant U_o^d à des altitudes supérieure à $U_1^d(R_1)$ sous la forme :

$$\left\langle |c_1(t_1)|^2 \right\rangle = 2p_1(1-p_1)\left[1 - p_2(1-p_3(1-p_4(\ldots p_n(1-p_n)\ldots)))\right]$$

Il faut aussi tenir compte des pertes par ionisation quand U^d pénètre dans le continuum et des pertes par couplage rotationnel à l'atome-uni $B_e^+(1s2p^2_o)$.

Ces pertes affectent de la même façon les peuplements des niveaux U_1^d et U_2^d et pourraient être prises en considération en remplaçant dans (5) les termes en $c_o(t)$ par $Ac_o(t)$, $A < 1$,ceci en ajoutant par exemple au potentiel $U_o(t'_2, t_2)$ une partie complexe pour traduire l'absorption d'amplitude.De même dans le cas de la réaction (1) , on verra (Chapitre III) que des couplages rotationnels au voisinage de R=O pompent une partie des amplitudes sur U_1^d, U_2^d ; on devrait donc remplacer dans (5) les amplitudes $c_1(o)$ et $c_2(o)$ par $A'c_1(o)$ et $A''c_2(o)$ et on peut supposer que $A' \neq A''$. Le principal défaut des calculs qui suivent , faits dans un modèle à trois états, vient de ce que rien ne permet de supposer que A soit du même ordre que $A' \neq A''$ ni même que ces facteurs varient dans le même sens en fonction de l'énergie .

Considérons maintenant les oscillations des probabilités de transition $|c_2(t_1)|^2$ et $|c_1(t_1)|^2$. S'il n'y avait plus d'interaction entre les états au delà de R_1, c_1 et c_2 ne variraient plus en module et on pourrait poser avec les notations du chapitre I. § III. :

$$|c_1|^2 = |s_{o1}^{\ell}| \quad , \quad |c_2|^2 = |s_{o2}^{\ell}|$$

puis calculer la S.E.D qui présentera divers modes d'oscillations , chacun associé à l'un des couples de chemins qui peuvent être suivis avant t_1^+ .

Le niveau U_2^d présentera l'oscillation Landau-Zener-Stueckelberg usuelle qui apparaît déjà dans une approximation à deux états, associée aux chemins $(\beta)_2$ et $(\gamma)_2$ et au déphasage Φ_2 .

Sur le niveau U_1^d (ainsi que dans la voie d'entrée U_o^d) ,on voit apparaître trois groupes d'oscillations :

- Les oscillations associées au terme en $\cos\Phi_1$ qui sont les oscillations L.Z.S usuelles qui existeraient en l'absence de U_2^d et qui proviennent des deux chemins $(\alpha)_1$ et $(\gamma)_1$.
- Les oscillations associées au terme en $\cos\Phi_2$ et provenant des chemins $(\beta)_1$et $(\gamma)_1$. Cette oscillation a la même origine que celle existant sur U_2^d mais ne donnera pas la même période en S.E.D étant donné que les chemins suivis au-delà de R_2 ne sont pas les mêmes.
- Les oscillations associées au terme en $\cos(\Phi_1 - \Phi_2)$ et provenant des chemins $(\alpha)_1$et $(\beta)_1$. Ces oscillations sont caractéristiques d'un modèle à trois niveaux. Les niveaux U_1^d et U_2^d restent très voisins l'un de l'autre pour $R < R_1$ puisqu'ils sont tout deux corrélés à des états monoexcités de B_e^+ alors que U_o^d est corrélé à un état diexcité de B_e^+ .Par suite les deux modes d'oscillations rapides L.Z.S associés aux termes en $\cos\Phi_1$ et $\cos\Phi_2$ seront modulés par le terme associé à la différence de phase $\Phi_1 - \Phi_2$.

L'ensemble de ces oscillations disparait quand on intègre sur le paramètre d'impact en vue d'obtenir la S.E.T comme on l'a vu au chapitre I. Tenons compte maintenant de l'interaction entre les deux états excités au point de croisement externe R_3.

A partir de (8) et (9), on obtient pour les amplitudes au-delà de R_3 :

$$\begin{aligned} c_1(t_3^+) &= c_1(t_1)\, e^{-i U_1(t_1,t_3)}\, d_3 + c_2(t_1)\, e^{-i U_2(t_1,t_3)}\, a_3^* \\ c_2(t_3^+) &= c_1(t_1)\, e^{-i U_1(t_1,t_3)}\,(-a_3) + c_2(t_1)\, e^{-i U_2(t_1,t_3)}\, d_3 \end{aligned} \qquad (11)$$

d'où :

$$|c_1(t_3^+)|^2 = |c_1(t_1)|^2 d_3^2 + |c_2(t_1)|^2 |a_3|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left[c_1(t_1)\, e^{-i U_1(t_1,t_3)} d_3\, c_2^*(t_1)\, e^{+i U_2(t_1,t_3)} |a_3| e^{i\varphi_3}\right]$$

$$|c_2(t_3^+)|^2 = |c_1(t_1)|^2 |a_3|^2 + |c_2(t_1)|^2 d_3^2 - 2\,\mathrm{Re}\left[c_1(t_1)\, e^{-i U_1(t_1,t_3)} d_3\, c_1^*(t_1)\, e^{+i U_1(t_1,t_3)} |a_3| e^{i\varphi_3}\right]$$

Ainsi :

$$\begin{cases} |c_1(t_3^+)|^2 = \langle c_1\rangle^2 + \Delta|c|^2 \\ |c_2(t_3^+)|^2 = \langle c_2\rangle^2 - \Delta|c|^2 \end{cases} \qquad (12)$$

où :

$$\begin{cases} \langle c_1\rangle^2 = |c_1(t_1)|^2 p_3 + |c_2(t_1)|^2 (1-p_3) \\ \langle c_2\rangle^2 = |c_1(t_1)|^2 (1-p_3) + |c_2(t_1)|^2 p_3 \end{cases} \qquad (13)$$

$$\Delta|c|^2 = 2\,\mathrm{Re}\left[c_1(t_1)\, c_2^*(t_1)\, d_3 |a_3|\, e^{i\varphi_3 + i U_2(t_1,t_3) - i U_1(t_1,t_3)}\right] \qquad (14)$$

Lors de l'intégration sur le paramètre d'impact , les termes oscillants dans $\langle c_1\rangle^2$ et $\langle c_2\rangle^2$ donneront une contribution nulle ; on a donc en moyennant (en anticipant sur le résultat de l'intégration sur b):

$$\begin{aligned} \langle c_1\rangle^2 &= 2p_1(1-p_1)\left[1 - p_2(1-p_2)\right] p_3 + 2p_1p_2\left[1-p_2\right](p_3+1) \\ \langle c_2\rangle^2 &= 2p_1p_2(1-p_2)\,p_3 + 2p_1(1-p_1)\left[1-p_2(1-p_2)\right](1-p_3) \end{aligned} \qquad (15)$$

Etudions le terme $\Delta|C|^2$ qui fournit des contributions égales et opposées aux peuplements finaux des niveaux U_1^d et U_2^d . D'après (14) et (8), (9) , on a :

$$\Delta|C|^2 = 2\,\mathrm{Re}\; p_1\sqrt{p_2p_3(1-p_1)(1-p_2)(1-p_3)}\; e^{i(\varphi_3+\varphi_2-\varphi_1+U_2(t_1,t_3)+U_1(t_2,t_1)-U_0(t_2,t_1)-U_1(t_1,t_3))} \times\Big(\; p_2+(1-p_2)\,e^{-i\Phi_2} - e^{-i\Phi_1} - p_2\,e^{+i\Phi_2} - (1-p_2) + e^{i(\Phi_2-\Phi_1)}\;\Big]$$

Posons :

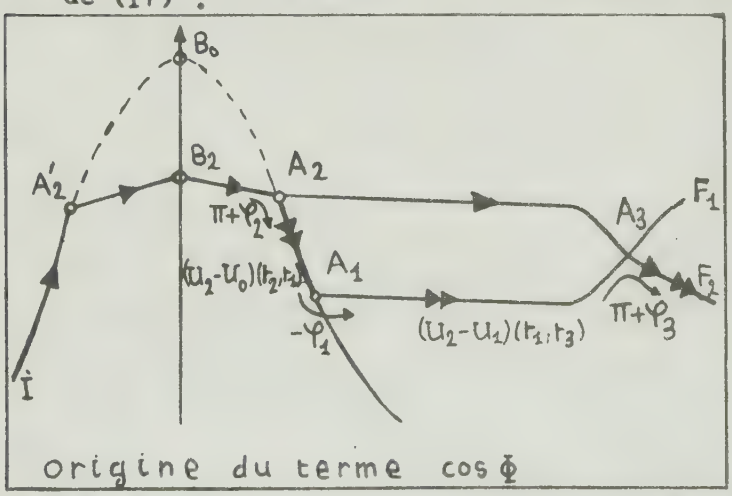
$$\Phi = \varphi_3+\varphi_2-\varphi_1 + U_2(t_2,t_1)+U_1(t_1,t_3)-U_0(t_2,t_1)-U_1(t_1,t_3) \qquad (16)$$

On a finalement :

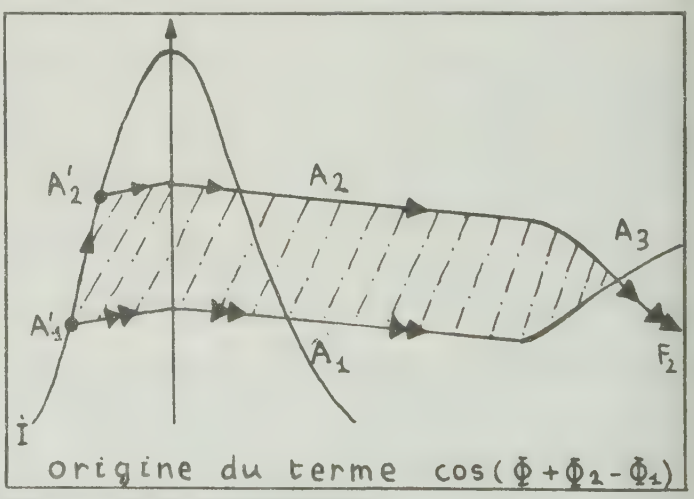
$$\Delta|C|^2 = 2p_1\sqrt{p_2p_3(1-p_1)(1-p_2)(1-p_3)}\Big[(2p_2-1)\cos\Phi+\cos(\Phi+\Phi_2-\Phi_1)-\cos(\Phi-\Phi_1) - p_2\cos(\Phi+\Phi_2)+(1-p_2)\cos(\Phi-\Phi_2)\Big] \qquad (17)$$

Φ est le déphasage à t_3^+ sur U_2^d de deux ondes parties en phase de l'état initial i , ayant suivi le même chemin jusqu'en $A_2(t_2)$ où elles se séparent pour suivre les chemins $A_2U_2^dA_3F_2$ et $A_2U_0^dA_1U_1^dA_3F_2$. En effet, prenant comme phase de référence la phase de l'onde suivant le chemin supérieur U_2^d, l'onde qui suit le chemin inférieur se déphase de φ_2 en A_2, de $U_2(t_2,t_1)-U_0(t_2,t_1)$ le long de A_2A_1, de $-\varphi_1$ en A_1 , de $U_2(t_1,t_3)-U_1(t_1,t_3)$ le long de A_1A_3 et de φ_3 en A_3 ;la somme de ces déphasages donne Φ à 2π près (cette phase 2π vient des deux signes moins affectant a_2 et a_3).

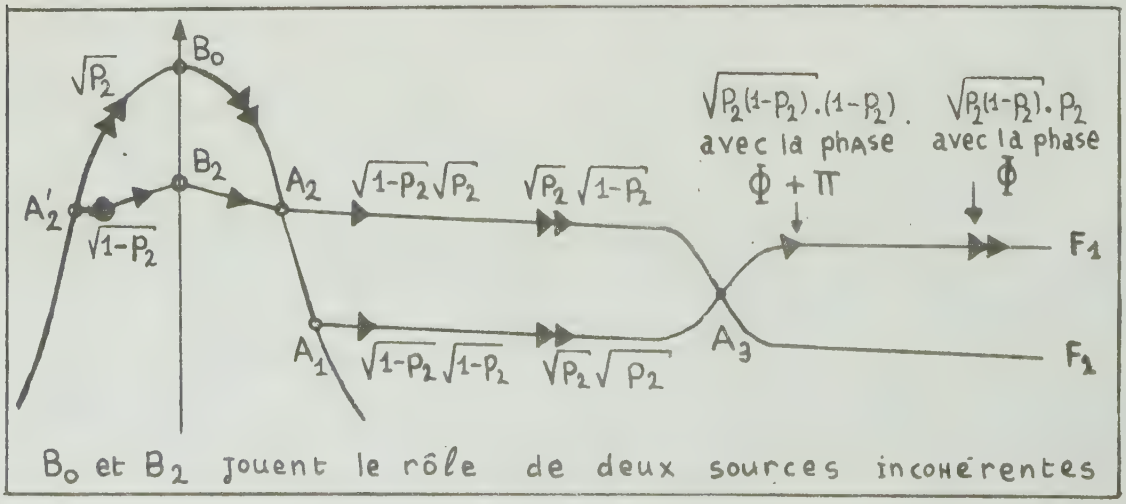
On peut voir de même que $\Phi+\Phi_2-\Phi_1$ est le déphasage de deux ondes suivant les chemins $IA_1'A_2'B_2A_2A_3F_2$ et $IA_1'B_1A_1A_3F_2$. La figureII(18) explicite les principaux termes de (17) .



origine du terme $\cos\Phi$



origine du terme $\cos(\Phi+\Phi_2-\Phi_1)$



B_0 et B_2 jouent le rôle de deux sources incohérentes

FIGURES (18)

La dernière figure (18) montre l'origine du facteur $(2p_2 - 1)$ du terme en $\cos\Phi$. Considérons les deux ondes passant l'une par le point tournant B_o, l'autre par le point tournant B_2 et aboutissant toutes deux au point A_2 lors de la séparation des particules; chacune d'elles donne naissance à deux ondes qui suivent deux chemins formant la boucle $A_2A_1A_3$,se regroupent en A_3 et donnent dans l'état final F_1 par exemple un système d'interférences dont l'intensité et la phase sont indiquées sur la figure . Le terme $(2p_2-1)\cos\Phi$ s'obtient en ajoutant les intensités des deux systèmes d'interférences qui existeraient respectivement si seul B_o ,ou seul B_2 était traversé. Ceci revient à considérer B_o et B_2 comme deux sources incohérentes en optique, l'incohérence étant ici assurée par la forte dépendance vis-à-vis du paramètre d'impact b de la différence de phase Φ_2 développée entre les ondes qui suivent les chemins $A'_2B_oA_2$ et $A'_2B_2A_2$. Les termes en $\cos(\Phi \pm \Phi_2)$ dans (17) traduiraient dans le même ordre d'idée un certain degré de cohérence entre les "sources" B_o et B_2.

Le terme $(2p_2-1)\cos\Phi$ étant ainsi décomposé en $p_2\cos\Phi$ issu de B_o et $(1-p_2)\cos(\Phi+\pi)$ issu de B_2, on peut le corriger pour tenir compte des pertes qui ont lieu entre A'_2 et A_2; avec les facteurs A et A" introduits à la page 47, le terme $(2p_2-1)\cos\Phi$ devra être remplaçé par :

$$\left[\,|A|^2 p_2\cos(\Phi) \;+|A''|^2(1-p_2)\cos(\Phi+\pi)\,\right] \qquad (18)$$

Le terme en $\cos(\Phi+\Phi_2-\Phi_1)$ peut être relativement indépendant du paramètre d'impact en comparaison des termes en $\cos(\Phi-\Phi_1)$ et $\cos(\Phi \pm \Phi_2)$ étant donné la proximité des niveaux U_2^d et U_1^d au voisinage de l'atome-uni et donc au voisinage des points tournants B_2 et B_1 ; on verra au chapitre III. qu'un terme de ce type est fondamental pour expliquer les structures oscillantes des sections efficaces de polarisation , les autres termes de $\Delta|c|^2$ n'existant pas pour ce type d'excitation par couplage rotationnel (des niveaux $^2\Pi_g$ remplaceront les niveaux $^2\Sigma_g(U_1^d, U_2^d)$ au-delà des points tournants: Chemins $B_2A_2A_3$ et $B_1A_1A_3$)

Les sections efficaces totales d'excitation vers les niveaux finaux F_1 et F_2 s'obtiennent en intégrant les intensités (12) sur le paramètre d'impact b (ou sur le moment angulaire nucléaire ℓ tel que $\sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar = \mu V_o(\infty)\,b$). Des oscillations en S.E.T apparaîtront par l'intermédiaire de $\Delta|c|^2$ si l'un des cosinus oscille assez lentement en fonction de b pour ne pas annuler l'intégrale sur b.

Les S.E.T s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\sigma_{o1} &= 2\pi \int_o^{b_{MAX}} \langle c_1\rangle^2\, b\,db \;+\; 2\pi \int_o^{b_{MAX}} \Delta|c|^2\, b\,db \;=\; \langle\sigma_{o1}\rangle + \Delta\sigma \\
\sigma_{o2} &= 2\pi \int_o^{b_{MAX}} \langle c_2\rangle^2\, b\,db \;-\; 2\pi \int_o^{b_{MAX}} \Delta|c|^2\, b\,db \;=\; \langle\sigma_{o2}\rangle - \Delta\sigma
\end{aligned} \qquad (19)$$

où b_{max} est le paramètre d'impact maximum tel que le croisement le plus interne R_2 soit atteint.

Puisque les croisements internes R_1 et R_2 ont un comportement très diabatique, il en résulte qu'à haute énergie, la vitesse relative correspondant aux probabilités de transition maxima ($p_1 \# p_2 = 1/2$)correspond à des valeurs de ℓ voisines de ℓ_{max}. Ce fait et la présence du facteur b sous le signe somme assure que la contribution la plus importante à $\Delta\sigma$ provient des grandes valeurs de b.

Etudions $\Delta\sigma$ en ne retenant dans $\Delta|c|^2$ que les termes en $\cos\Phi$ et en $\cos(\Phi+\Phi_2-\Phi_1)$ les moins oscillants en fonction de b. Les déphasages φ_1 et φ_2 dus aux transitions en R_1 et R_2 sont lentement variables de 0 à $\pi/4$ en fonction de b et du même ordre; par suite $\varphi_1 - \varphi_2 \neq 0$. Le croisement externe correspondant à R_3 grand et étant tel que $U_1^d(R_3) < U_1^d(R_1)$, la barrière centrifuge $\ell(\ell+1)\hbar^2/2\mu R^2$ est devenue négligeable à cette distance et la vitesse relative en R_3 est toujours importante et peu dépendante de b ; par suite $\varphi_3 \lesssim \pi/4$ et $p_3(1-p_3)$ est pratiquement égal à sa valeur pour b=0. On a donc en sortant le facteur $[p_3(1-p_3)]^{1/2}$ du signe somme :

$$\Delta\sigma = 2\pi\sqrt{p_3(1-p_3)} \int_o^{b_{MAX}} 2p_1\left[(1-p_1)p_2(1-p_2)\right]^{1/2}\left\{(2p_2-1)\cos\Phi + \cos(\Phi+\Phi_2-\Phi_1)\right\} b\,db$$

$$\Phi \# \frac{\pi}{4} + (U_2-U_0)(t_2,t_1) + (U_2-U_1)(t_1,t_3) \qquad (20)$$

$$\Phi+\Phi_2-\Phi_1 \# \frac{\pi}{4} + (U_2-U_1)(0,t_3) \;+ U_0(t_2,t_1) + U_2(t_1,0) - U_1(t_1,0)$$

La principale dépendance de Φ et de $\Phi + \Phi_2 - \Phi_1$ vis-à-vis de b vient de la région des petites distances internucléaires où la barrière centrifuge est importante et donc où la vitesse du mouvement radial varie vite avec b. Les oscillations en fonction de l'énergie de collision se maintiendront en S.E.T si la variation de Φ ou de $\Phi + \Phi_2 - \Phi_1$ avec b est très inférieure à la phase Φ elle-même calculée pour un paramètre d'impact donné, par exemple pour b=0 .

On a : $(U_2 - U_o)(t_2,t_1) < (U_2 - U_1)(t_2,t_1) < (U_2 - U_1)(0,t_1)$

Posons : $\Phi_{12}^b = (U_2 - U_1)(0,t_3)$ (21)

La variation de Φ_{12}^b avec b est de l'ordre de celle de $\Phi + \Phi_2 - \Phi_1$ et elle majore celle de Φ qui ne dépend pas du mouvement entre les points tournants et les points de croisement internes R_1, R_2. A une énergie de collision suffisante pour que les vitesses radiales le long de U_1^d et de U_2^d soient très supérieures à la différence de ces mêmes vitesses, on peut remplacer Φ_{12} par l'expression quasi-classique équivalente:

$$\Phi_{12}^{\ell} = (U_2 - U_1)(0,t_3) + O(1/v^3) = \int_{R_{T_1}^{\ell}}^{R_3} K_1^{\ell}(R)\,dR - \int_{R_{T_2}^{\ell}}^{R_3} K_2^{\ell}(R)\,dR \quad (22)$$

où $K_1^{\ell}(R)$ et $K_2^{\ell}(R)$ sont les nombres d'ondes dans les potentiels U_1^d et U_2^d pour l'onde partielle ℓ :

$$K_{1,2}^{\ell}(R) = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - U_{1,2}^d(R)\right) - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{R^2} \right]^{1/2}, \quad K_{1,2}^{\ell}(R_{T_{1,2}}^{\ell}) = 0 \quad (23)$$

avec : $E = \frac{\hbar^2 K_o^2}{2\mu}$ où k_o est le nombre d'onde à l'infini dans la voie d'entrée,

et : $\ell \leqslant \ell_{max}$ où ℓ_{max} est tel que : $K_o^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} U_o^d(R_2) - \frac{(\ell_{max}+\frac{1}{2})^2}{R_2^2} = 0$

Les potentiels $U_1^d(R)$ et $U_2^d(R)$ sont lentement variables en fonction de R et très lentement variables par rapport à la barrière centrifuge$_{\ell}$; par ailleurs on considère le cas où $E \gg U_{1,2}^d(R)$ quelquesoit R , y compris $R = R_{T1,2}^{\ell}$, c.a.d le cas où E est tel que ℓ_{max} soit grand et que ℓ puisse être supposé varier continuement . Pour fixer les idées, si $U_o^d(R_2) = 30$ eV et si E_{Lab} est de l'ordre de 72 eV (E=36eV),ceci correspondant aux premiers extréma des S.E.T d'excitation des niveaux $4^{1,3}S$, on a déjà ℓ_{max} de l'ordre de 50 .Comme les grands ℓ sont privilégiés, les points tournants sont imposés par la barrière centrifuge pour la majorité des ondes partielles et comme les déphasages se produisent entre R_2 et R_3 , on peut remplacer dans (23) les potentiels $U_{1,2}^d(R)$ par leur valeur moyenne $\bar{U}_1^d$, $\bar{U}_2^d$ entre R_1 et R_3 (La différence $U_1^d(R_1) - U_1^d(R_3)$ est toujours inférieure à 10 eV). Posons donc :

$$\bar{K}_1^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \bar{U}_1^d\right) \quad , \quad \bar{K}_1^{\ell}(R) = \left[\bar{K}_1^2 - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{R^2}\right]^{1/2}$$

$$\bar{K}_2^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \bar{U}_2^d\right) \quad , \quad \bar{K}_2^{\ell}(R) = \left[\bar{K}_2^2 - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{R^2}\right]^{1/2} \quad (24)$$

$$\bar{K}_1^{\ell}(\bar{R}_{T_1}) = 0 \Longrightarrow \bar{R}_{T_1}^2 = \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{\bar{K}_1^2} \quad , \quad \bar{K}_2^{\ell}(\bar{R}_{T_2}) = 0 \Longrightarrow \bar{R}_{T_2}^2 = \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{\bar{K}_2^2}$$

On a alors :

$$\Phi_{12}^{\ell} \# \int_{\bar{R}_{T_1}}^{R_3} \bar{K}_1^{\ell}(R)\,dR - \int_{\bar{R}_{T_2}}^{R_3} \bar{K}_2^{\ell}(R)\,dR = \int_{\bar{R}_{T_1}}^{R_3} \left[\bar{K}_1^2 - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{R^2}\right]^{1/2} dR - \int_{\bar{R}_{T_2}}^{R_3} \left[\bar{K}_2^2 - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{R^2}\right]^{1/2} dR$$

On en déduit :

$$\frac{\partial \Phi_{12}^{\ell}}{\partial \ell} = -\int_{\bar{R}_{T_1}}^{R_3} \frac{(\ell+\frac{1}{2})}{\bar{K}_1 R^2} \cdot \frac{dR}{\left(1 - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{\bar{K}_1^2 R^2}\right)^{1/2}} + \int_{\bar{R}_{T_2}}^{R_3} \frac{(\ell+\frac{1}{2})}{\bar{K}_2 R^2} \cdot \frac{dR}{\left(1 - \frac{(\ell+\frac{1}{2})^2}{\bar{K}_2^2 R^2}\right)^{1/2}}$$

d'où :

$$\frac{\partial \Phi_{12}^{\ell}}{\partial \ell} = \int_{\overline{R}_{T_1}}^{R_3} \frac{d\left(\frac{\overline{R}_{T_1}}{R}\right)}{\left[1-\left(\frac{\overline{R}_{T_1}}{R}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} - \int_{\overline{R}_{T_2}}^{R_3} \frac{d\left(\frac{\overline{R}_{T_2}}{R}\right)}{\left[1-\left(\frac{\overline{R}_{T_2}}{R}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} = \operatorname{Arcsin}\left(\frac{\overline{R}_{T_1}}{R_3}\right) - \operatorname{Arcsin}\left(\frac{\overline{R}_{T_2}}{R_3}\right)$$

Comme $R_{T1,2} \ll R_3$: $\quad \frac{\partial \Phi_{12}^{\ell}}{\partial \ell} \simeq \frac{\overline{R}_{T_1}}{R_3} - \frac{\overline{R}_{T_2}}{R_3}$

Φ_{12}^{ℓ} étant une fonction monotone de ℓ, on en déduit un majorant de la variation totale du déphasage en fonction de ℓ :

$$\Phi_{12}(\ell_{max}) - \Phi_{12}(0) = \int_0^{\ell_{max}} \frac{\partial \Phi_{12}^{\ell}}{\partial \ell}\, d\ell = \int_0^{\ell_{max}} \left(\frac{(\ell+\frac{1}{2})}{\overline{R}_1 \cdot R_3} - \frac{(\ell+\frac{1}{2})}{\overline{R}_2 R_3}\right) d\ell \;\#\; \frac{\ell_{max}^2}{2R_3}\left\{\frac{1}{\overline{R}_1} - \frac{1}{\overline{R}_2}\right\}$$

soit :

$$\Phi_{12}(\ell_{max}) - \Phi_{12}(0) \;\#\; \frac{R_2^2}{2R_3^2} \cdot \frac{\mu}{\hbar^2 \sqrt{K_0^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} U_0^d(R_2)}} \cdot (\overline{U}_1^d - \overline{U}_2^d) \cdot R_3$$

Or : $\quad \frac{\mu}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{K_0^2 - 2\mu/\hbar^2\, U_0^d(R_2)}} = \frac{1}{\hbar\, \overline{v}_{\ell=0}(R_2)} \;\#\; \frac{1}{\hbar \cdot \overline{v}_{ex}}$

où $\overline{v}_{ex}$ est la vitesse moyenne du mouvement sur $U_1^d(R)$ et $U_2^d(R)$ entre R_2 et R_3 pour l'onde partielle $\ell = 0$ et :

$$(\overline{U}_1^d - \overline{U}_2^d) \cdot R_3 \;\#\; \int_{R_1}^{R_3} [U_1^d(R) - U_2^d(R)]\, dR = \text{AIRE}\,(A_1 A_2 A_3).$$

Par suite comme R_1 et R_2 sont pratiquement confondus et comme $\Phi(b=0)$ s'écrit :

$$\Phi(b=0) = \frac{1}{\hbar \overline{v}_{ex}} \int_{R_2}^{R_3} \left[U_2^d(R) - U_1^d(R)\right] dR + \frac{\pi}{4} \qquad (25)$$

on a :

$$\Phi_{12}(\ell_{max}) - \Phi_{12}(0) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{R_2}{R_3}\right)^2 \cdot \Phi(b=0) \qquad (26)$$

Pour l'excitation des niveaux $3^{1,3}S$, R_2 = 1,3 u.a et R_3=16 u.a d'où $\frac{1}{2}(R_2/R_3)^2 \simeq \frac{1}{300}$

Pour l'excitation des niveaux $4^{1,3}S$, R_2 = 1,3 u.a et R_3=36 u.a d'où $\frac{1}{2}(R_2/R_3)^2 \simeq \frac{1}{1500}$

Il en résulte que la variation de phase en fonction de b est très petite vis-à-vis du déphasage lui-même et que l'on peut remplacer dans (20) le terme $\cos\Phi$ par sa valeur pour b=0 et le sortir du signe somme :

$$\Delta\sigma = 2\pi\sqrt{P_3(1-P_3)} \cdot \cos\Phi(b=0) \int_0^{b_{max}} 2P_1 \left[(1-P_1)P_2(1-P_2)\right]^{1/2} (2P_2 - 1).\, b\, db$$
$$+ \text{ terme en } \cos(\Phi + \Phi_1 - \Phi_1) \qquad (27)$$

Ainsi $\Delta\sigma$ oscille bien en fonction de l'énergie de collision; plus précisément, les maxima et minima seront régulièrement espacés si la S.E.T est tracée en fonction de l'inverse de la vitesse sur les niveaux excités $1/\overline{v}_{ex}$ et la période de ces oscillations sera directement reliée à l'aire $A_1A_2A_3$; les maxima ont lieu pour des vitesses telles que :

$$\frac{\pi}{4} + \frac{1}{\hbar (\overline{v}_{ex})_M} \int_{R_2}^{R_3} [U_1^d(R) - U_1^d(R)]\, dR = N \cdot 2\pi \quad , \qquad N = \text{Entier.} \qquad (28)$$

La pente de la droite $\frac{1}{\overline{v}_{ex}} = f(N)$ donnée par les résultats expérimentaux permet de "mesurer" l'aire $A_1A_2A_3$ et ainsi de tester les courbes de potentiel calculées; la profondeur de modulation de la S.E.T dépend essentiellement du facteur $[P_3(1-P_3)]^{1/2}$.

L'intégrale de (27) ne dépend que des processus de peuplement des deux canaux excités aux croisements internes et l'expression sous le signe somme n'est valable que si seulement ces deux canaux excités interviennent; dans ce cas et en supposant en outre que :

•- R_1 et R_2 sont confondus (La barrière centrifuge est la même pour les deux croisements internes) .

••- $U_1^d(R_1) = U_2^d(R_2)$ (Pour H_{e2}^+, et les niveaux $^2\Sigma_g$ aboutissant à 3^3S et 3^1S , on a $U_2^d(R_2) - U_1^d(R_1) = 1,2$ eV,et cette différence est négligeable aux énergies telles que l'hypothèse qui suit soit valable)

•••- L'énergie de collision et les différences de pentes des potentiels aux croisements internes sont suffisantes pour que les probabilités de transition soient exponentiellement petites , autrement dit : $p_1 = p_2 = 2p_2 - 1 = 1$, $1 - p_1 = 2\pi\gamma_1$ et $1 - p_2 = 2\pi\gamma_2$ avec $\gamma_1 = V_{o1}^2/\hbar v_{r(R_1)}\Delta F_1$ et $\gamma_2 = V_{o2}^2/\hbar v_{r(R_1)}\Delta F_2$ (C.f Chapitre I. 39) et d'après les deux hypothèses précédentes : $v_r(R_1) = v_r(R_2) = \sqrt{\frac{2}{\mu}(E - U_1^d(R_1) - E.\frac{b^2}{R_1^2})}$,

la partie oscillante de la S.E.T s'écrit :

$$\Delta\sigma = 8\pi^2 \left[p_3(1-p_3)\right]^{1/2} \cos\phi(b=0) \frac{V_{o1}\, V_{o1}}{\hbar\sqrt{\Delta F_1 \Delta F_2}} \int_0^{b_{max}} \frac{b\,db}{\overline{v_R}(R_1)}$$

soit , en introduisant les S.E.T de Landau pour les processus $U_o^d \longrightarrow U_1^d$ et $U_o^d \longrightarrow U_2^d$ (C.f ChapitreI.,relation 9) :

$$\Delta\sigma = \left[p_3(1-p_3)\right]^{1/2} \cos\phi(b=0) \left[\sigma_1\, \sigma_2\right]^{1/2}$$

La conclusion la plus importante de cette étude est l'indépendance de la phase ϕ vis à vis de b ; nous verrons au chapitre III. que des modèles plus compliqués, avec un plus grand nombre de canaux excités en jeu , sont parfois nécessaires pour rendre compte des oscillations observées expérimentalement mais des interactions à grande distance entre états excités , et l'indépendance de certains déphasages par rapport à b qui en résulte ,seront des dénominateurs communs à tous ces modèles.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.

Système $H^+ + H$

G.Lockwood , E.Everhart .	Phys.Rev.	125	567	(1962)
D.R.Bates , D.A.Williams .	Proc.Phys.Soc.	83	425	(1964)
R.F.Stebbings ,R.A.Young ,H.Ehrhardt.	Phys.Rev.	138	1312	(1965)
H.Rosenthal .	Phys.Rev.Lett.	27	635	(1971)
T.J.Morgan, J.Geddes, H.B.Gilbody.	J.Phys.B .	6	2118	(1973)
R.Mc Carroll , R.Piacentini	J.Phys.B.	3	1336	(1970)
Ch.Gaussorgues,C.Lesech,R.Mc Carroll, F.M.Seeuws,A.Riera .	VIII.ICPEAC,Abstracts,Belgrade.			(1973)

Promotion électronique-Orbitales moléculaires.

V.V.Afrosimov, Yu.S.Gordeev,M.N.Panov , N.V.Fedorenko .	Sov.Phys-Tech. Phys.	9	1248	(1965)
U.Fano, W.Lichten .	Phys.Rev.Lett.	14	627	(1965)
W.Lichten .	Phys.Rev.	164	131	(1967)
M.Barat, W.Lichten .	Phys.Rev.	A.6	211	(1972)
F.W.Saaris,Van Der Weg,Tawara,Laubert.	Phys.Rev.Lett.	28	717	(1972)

Système $H_e^+ + H_e$

F.P.Ziemba, E.Everhart .	Phys.Rev.Lett.	2	299	(1959)
W.Lichten .	Phys.Rev.	131	229	(1963)
D.C.Lorentz, W.Aberth .	Phys.Rev.	139	1017	(1965)
R.P.Marchi, F.T.Smith .	Phys.Rev.	139	1025	(1965)
D.C.Lorentz, W.Aberth, W.W.Hesterman.	Phys.Rev.Lett.	849	17	(1966)
R.E.Olson .	Phys.Rev.	A.5	2094	(1972)
S.A.Evans, N.F.Lane .	Phys.Rev.	A.8	1385	(1973)
M.Barat, J.C.Brenot, J.Pommier .	J.Phys.B	6	L105	(1973)
J.Baudon,Rahmat,G.Vassilev,M.Barat.	VII ICPEAC Abstracts North-Holland			(1971)
S.Dvoretsky,R.Novick,W.Smith,N.Tolk.	Phys.Rev.Lett.	18	939	(1967)
S.Dvoretsky,R.Novick .	Phys.Rev.Lett.	23	1484	(1969)
H.Rosenthal .	Phys.Rev.	A.4	1030	(1971)
F.J.De Heer, Van Den Bos .	Physica.	31	365	(1965)
F.J.De Heer,L.W.Muller, R.Geballe .	Physica.	31	1745	(1965)
L.W.Muller, F.J.De Heer .	Physica.	48	345	(1970)
D.C.Lorents,R.Morgenstern,J.R.Peterson, R.E.Olson .	Phys.Rev.	A.8	2372	(1973)

Oscillations en S.E.D

P.E.Siska,J.M.Parson,T.P.Schafer,F.P. Tully,Y.C.Wong,Y.T.Lee .	Phys.Rev.Lett.	25	271	(1970)
D.Coffey, D.C.Lorentz, F.T.Smith .	Phys.Rev.	187	201	(1969)

Oscillations en S.E.T mettant en jeu un ou deux potentiels.

W.Neumann, H.Pauly .	J.Chem.Phys.	52	2548	(1970)
J.Perel, R.H.Vernon, H.L.Daley .	Phys.Rev.	138	937	(1965)
J.Perel, H.L.Daley .	Phys.Rev.Lett.	23	77	(1969)
F.J.Smith .	Phys.Lett.	20	271	(1966)
C.F.Melius, W.A.Goddard,III.	Phys.Rev.Lett.	29	975	(1972)
R.E.Olson , F.T.Smith	Phys.Rev.	7	1529	(1973)

Oscillations en S.E.T mettant en jeu trois potentiels.

W.Maurer .	Zeit.Phys.	106	453	(1937)	(Réaction :a)
S.V.Bobashev .	JETP.Lett.	12	189	(1970)	(" :b)
V.A.Ankudinov,S.V.Bobashev,V.I.Perel .	JETP.	33	490	(1971)	
N.Tolk,C.W.White,S.Dvoretsky,L.A.Farrow.	Phys.Rev.Lett.	25	1251	(1970)	(" :c)
S.V.Bobashev .	JETP.Lett.	11	260	(1970)	(" :d)
Z.Z.Latipov,A.A.Shaporenko .	JETP.Lett.	12	123	(1970)	(" :e)
N.Tolk,C.W.White,S.H.Neff,W.Lichten.	Phys.Rev.Lett.	31	671	(1973)	(" :f)
T.Andersen,K.J.Olsen,A.K.Nielsen .	Phys.Rev.Lett.	31	739	(1973)	(" :g)
S.V.Bobashev,V.I.Ogurtsov,L.A.Razumovski.	JETP.	35	472	(1972)	(" :h)
O.B.Shpenik,I.P.Zapesochnyi,H.N.Zavilopulo.	JETP.	33	277	(1971)	(" :i)

Réactions étudiées dans les articles précédents :

a) $N_a^+ + H_e \longrightarrow N_a^*(3p\ ^2P_{1/2,3/2}) + H_e^+$ - 21,55 eV.

b) $N_a^+ + H_e \longrightarrow N_a^+ + H_e^*(2^1P\text{-}1^1S)$ - 21,22 eV.

c) $H_e^+ + N_e \longrightarrow \begin{cases} H_e^*(3^3P\text{-}2^3S) + N_e^+ & - 19,97 \text{ eV.} \\ H_e^*(4^3S\text{-}2^3P) + N_e^+ & - 20,57 \text{ eV.} \\ H_e^+ + N_e^*(3^3S_1\text{-}3^3P_2) & \\ H_e + N_e^{+*}(3^2S\text{-}3^2P) & \end{cases}$

$H_e + N_e^+ \longrightarrow$ mêmes états que ci-dessus.

d) $N_a^+ + N_e \longrightarrow N_a^+ + N_e^*(2p^53s)$ - 16,85 eV.

e) $N_a^+ + N_e \longrightarrow N_a + N_e^+$ - 16,42 eV.

f) $N_a^+ + N_e \longrightarrow \begin{cases} N_a^+ + N_e^*(2p^53p) & - 16,69 \text{ eV.} \\ N_a^*(2p^63p) + N_e^+ & - 18,52 \text{ eV.} \end{cases}$

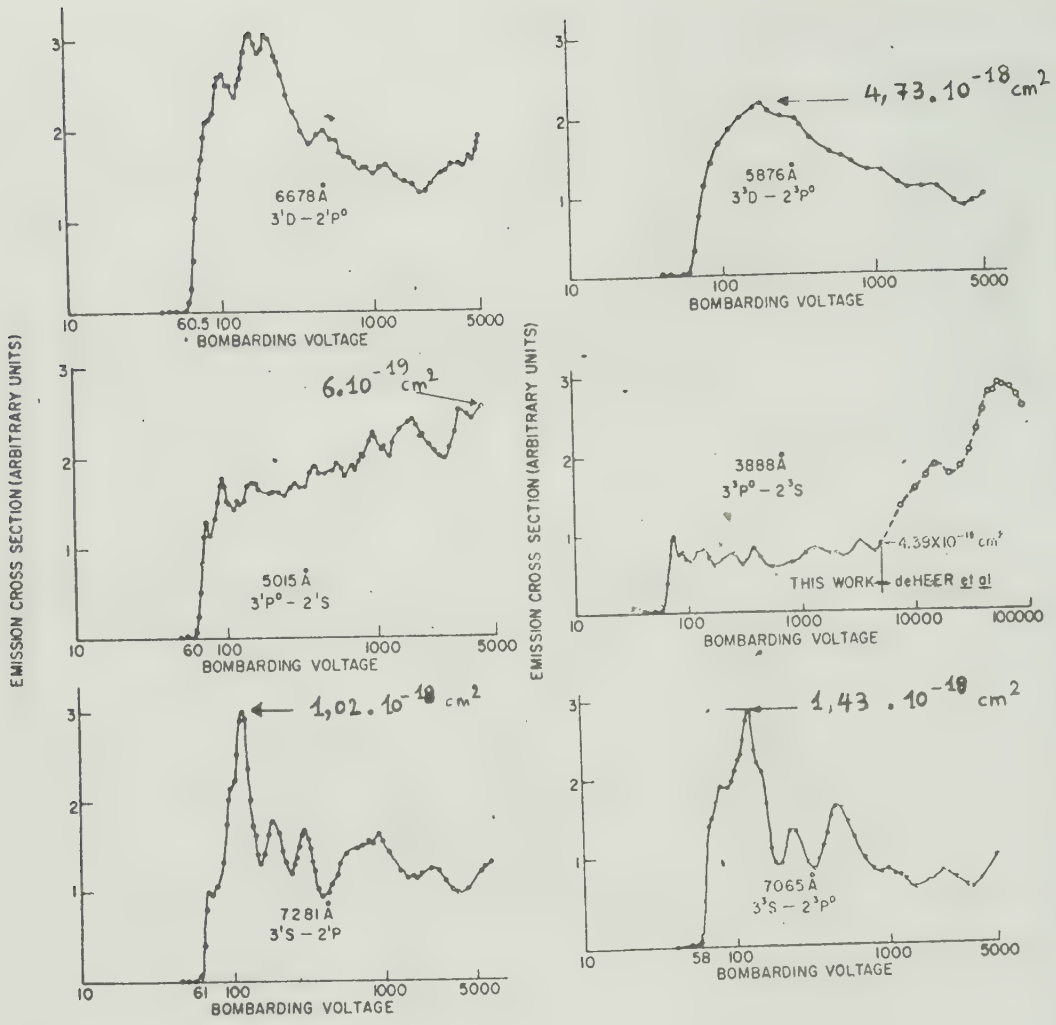
g) $\left.\begin{matrix} L_i^+, Be^+, B^+, C^+, F^+, Ne^+, Al^+ \\ N^+, O^+, Na^+, Mg^+ \end{matrix} + N_e \right\} \longrightarrow \begin{cases} L_i^+ \ldots M_g^+ + N_e(2p^53p) & - 18,38 \text{ à } 18,95 \text{ eV.} \\ L_i^* \ldots M_g^* + N_e^+ & - 18,0 \text{ à } 19,2 \text{ eV.} \end{cases}$

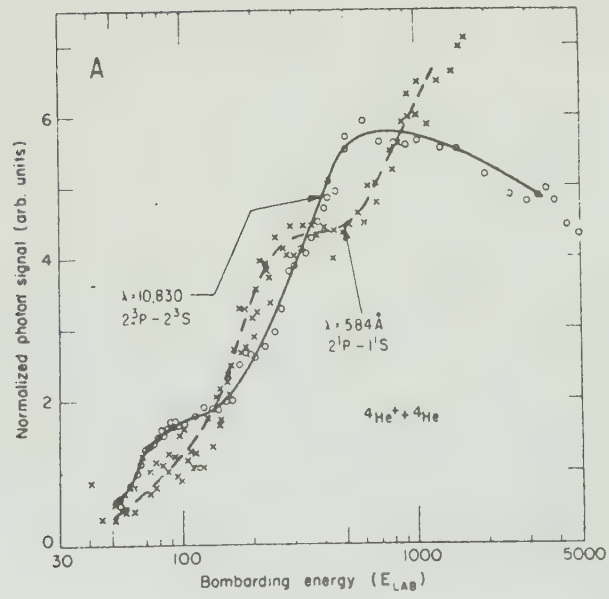
h) $R_b^+ + A_r \longrightarrow R_b^+ + A_r^* (3p^54s\ ^3P_1, ^1P_1)$ - 11,62 et 11,83 eV.

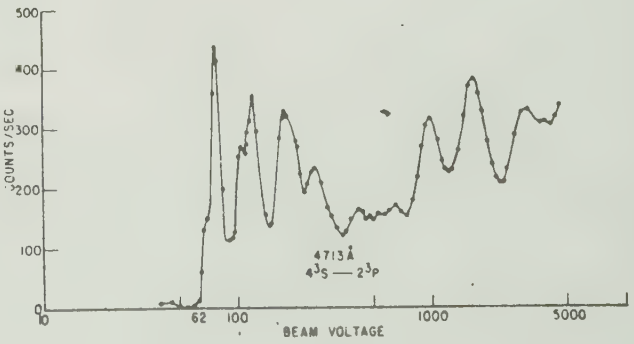
$\longrightarrow R_b + A_r^+$ - 11,57 eV.

i) $Z_n^+ + C_d \longrightarrow \begin{cases} Z_n(4^3P_1\text{-}5^3S_1) + C_d^+ \\ Z_n^+ + C_d(5^1P_1\text{-}5^1D_2) \\ \text{etc...} \end{cases}$

FIGURE III. 1


EMISSION CROSS SECTION (ARBITRARY UNITS)
6678Å
3¹D – 2¹P°
BOMBARDING VOLTAGE
5876Å
3³D – 2³P°
4,73.10⁻¹⁸ cm²
5015Å
3¹P° – 2¹S
6.10⁻¹⁹ cm²
3888Å
3³P° – 2³S
4.39X10⁻¹⁸ cm²
THIS WORK
deHEER et al
7281Å
3¹S – 2¹P
1,02.10⁻¹⁸ cm²
7065Å
3³S – 2³P°
1,43 .10⁻¹⁸ cm²


A
Normalized photon signal (arb. units)
λ=10,830
2³P – 2³S
λ=584Å
2¹P – 1¹S
4He⁺ + 4He
Bombarding energy (E_LAB)


COUNTS/SEC
4713Å
4³S — 2³P
BEAM VOLTAGE

CHAPITRE III.

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES S.E.T DES REACTIONS :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s^2)1^1S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1sn\ell)n^{2S+1}L \quad .$$

Dans ce chapitre, nous allons examiner à la lumière de la théorie développée au chapitre précédentles résultats expérimentaux obtenus par Dvoretsky et Novick (1967 et 1969) ; ils ont mesuré les S.E.T d'émission de photons lors de collisions à basse énergie (des seuils à 2,5 keV dans le système du C.M)entre un ion H_e^+ et un atome H_e au fondamental qui conduisent à des états finaux comportant un atome d'hélium dans les états : $2^{1,3}P$; $3^{1,3}S,P,D$; 4^3S .

Leurs résultats sont présentés sur la figure III.1 .

D'autres résultats concernant en particulier l'excitation des niveaux $H_e(4^{1,3}S)$ ainsi que la polarisation du rayonnement émis par les niveaux $3^{1,3}P$ ont été obtenus par J.Baudon et al.

Ces S.E.T sont données en unités arbitraires (En pratique ,il s'agit du nombre de photons comptés par seconde, correction faite des phénomènes de cascade.)et doivent représenter la variation relative en fonction de l'énergie de collision de la vraie S.E.T d'excitation compte tenu de ce que :

- A ces basses énergies, l'excitation simultanée de l'ion H_e^+ est peu probable et même impossible pour des énergies de collision inférieures à 122 eV ("Q-value"de la réaction $H_e^+(1s)+H_e(1s^2)\rightarrow H_e^+(2s)+H_e(1s2s)$.)
- Les S.E.T d'excitation directe et d'excitation avec échange de charge sont égales à faible vitesse (c.f Chapitre II. ou l'annexe A.).

Dvoretsky et Novick ont raccordé leur S.E.T d'émission du niveau 3^3P à la S.E.T absolue à haute énergie obtenue par De Heer et al.(1965): Figure III.2. D'autres valeurs approchées des S.E.T à basse énergie, également obtenues par normalisation sur les résultats de De Heer, sont indiquées sur les figures III.1 .

Ces figures montrent que:

1) La S.E.T ne décroît pas exponentiellement quand l'énergie décroît au- dessous de l'énergie correspondant au maximum dans l'approximation de Born (Critère adiabatique de Massey) mais prend au contraire des valeurs relativement importantes (Le tiers de la valeur au maximum de Born pour l'excitation du niveau 3^3P)à des énergies dépassant de quelques électron-volts seulement le seuil énergétique de la réaction. La position du maximum de Born peut être estimée à partir du critére adiabatique de Massey en prenant pour longueur de collision a la même longueur que pour la collision $H^+ + H_e \longrightarrow H^+ + H_e(3^1P)$ déterminée expérimentalement par Hasted et Fedorenko ,soit 4 Å; l'énergie d'excitation étant de 23 eV , on a :

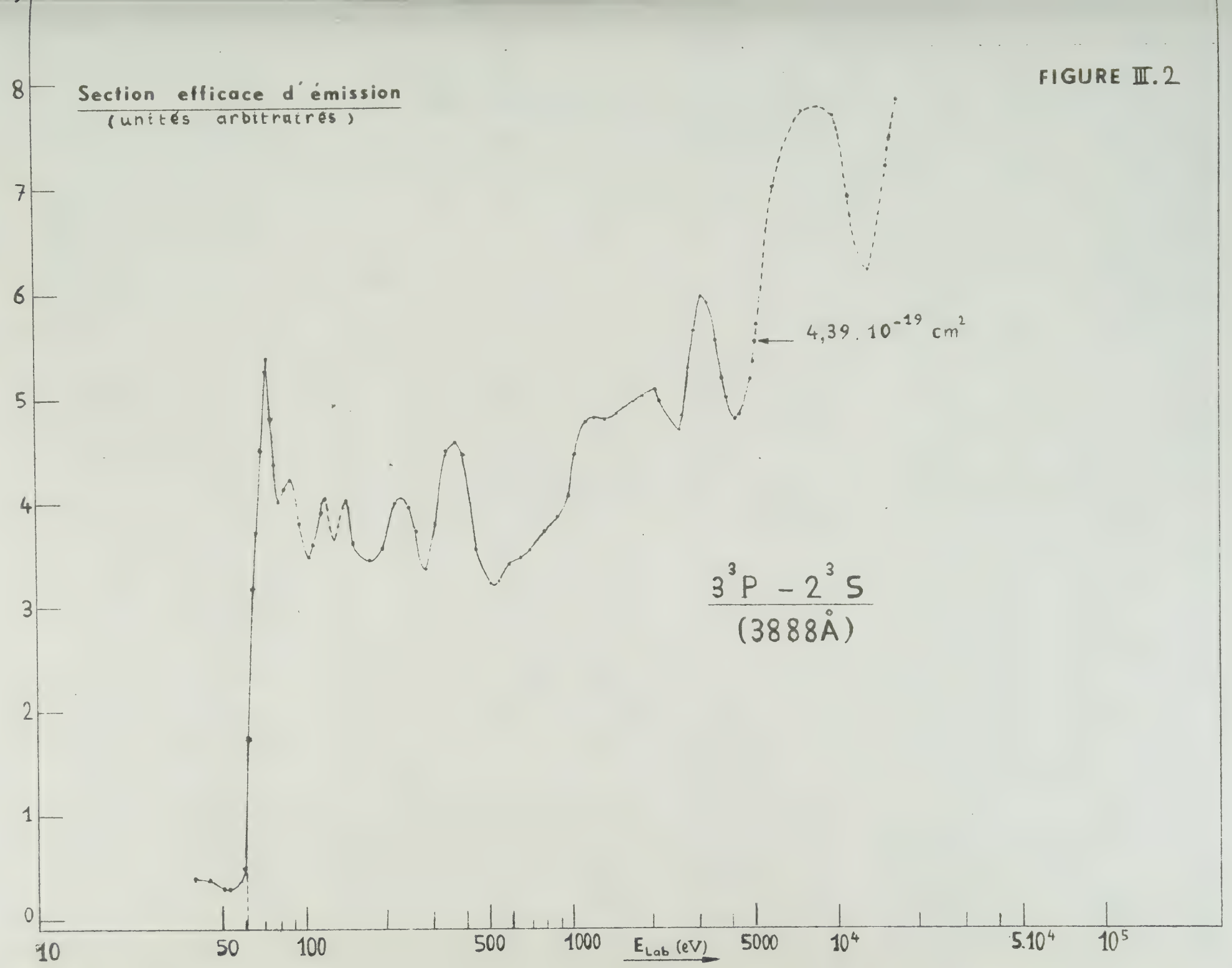
$$\Delta E(\infty).a/\hbar v_{max} = 2\pi \quad , \text{ soit} \quad E_{Lab}(\text{Max.de Born}) \simeq 100 \text{ keV}$$

On peut également repérer le maximum de Born sur les S.E.T expérimentales d'excitation d'un ensemble de niveaux $n^{2S+1}L$ de symétries données (par exemple les niveaux n=3,4,5,6 ^1D) comme étant le maximum dont la position en énergie ne dépend pratiquement pas de n. Ces maxima ont lieu pour des énergies de collision supérieures à 30keV.

La forte valeur des S.E.T à basse énergie s'explique par le fait que le peuplement des niveaux excités se produit aux croisements des courbes de potentiel ($\Delta E = 0$)corrélées à l'état initial d'une part et aux états excités finaux d'autre part , mécanisme décrit au chapitre I.

2) Les seuils d'excitation se situent entre 29 et 31 eV pour les niveaux n=3 , soit entre 6,3 et 8,1 eV au-dessus des "Q-values" de ces réactions. Ce fait s'explique encore par le mécanisme de peuplement des états excités par croisement à courte distance internucléaire de leurs courbes de potentiel avec celle issue du fondamental. En admettant que les potentiels des états excités soient répulsifs au voisinage de leurs croisements avec lacourbe du fondamental (En fait certains états excités ont une bosse au-delà du point de croisement,par exemple $^2\sum_g^+(1s^22s)$.), l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu est l'énergie pour laquelle le point de croisement est atteint et le seuil est donc donné par $U_1^d(R_1)$ et non par $\Delta E(\infty) = U_1^d(\infty) - U_o^d(\infty)$. Le seuil ex-

FIGURE III.2


Section efficace d'émission
(unités arbitraires)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
4,39 . 10^-19 cm^2
3 3P - 2 3S
(3888Å)
10
50
100
500
1000
E Lab (eV)
5000
10^4
5.10^4
10^5

périmental donne ainsi une mesure directe des altitudes $U_i^d(R_i)$ des croisements et ces valeurs sont égales, aux erreurs d'expérience près, à celles que l'on peut obtenir à partir des courbes de l'annexe B.

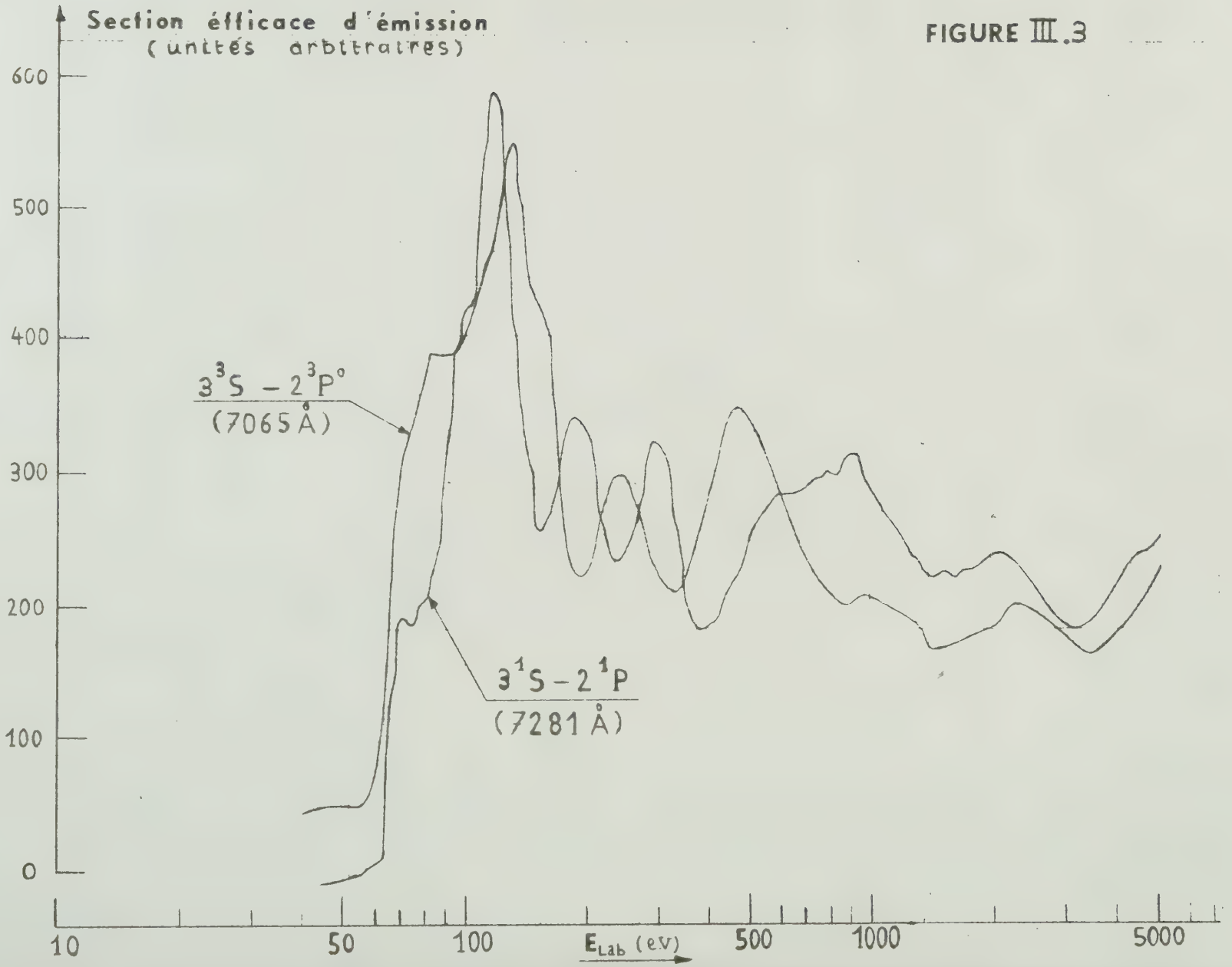
3) Une fois admis le mécanisme de peuplement par croisement à courte distance, on constate que les S.E.T à basse énergie, quoique de valeur non négligeable par rapport à la valeur au maximum de Born , sont très petites en regard de ce que laisserait prévoir une image classique de la collision où la distance R_i a une probabilité πR_i^2 d'être atteinte et la transition une probabilité 1/2 de se produire si R_i est atteint : Ceci conduirait à des S.E.T de l'ordre de $3.10^{-16} cm^2$, pour R_i=1,4 u.a ,alors que les S.E.T expérimentales sont de 10^2 à 10^4 fois plus petites. Ceci s'explique par le caractère très diabatique des croisements entre le niveau $^2\Sigma_g^F$ initial et les niveaux $^2\Sigma_g$ des états excités: Parmi toutes les particules dont le point tournant est inférieur à R_i, très peu passent en R_i avec une vitesse radiale telle que la probabilité Landau-Zener soit importante.

4) En ce qui concerne les oscillations , les niveaux $n^{1,3}S$ semblent privilégiés. Ceci peut s'expliquer à priori en remarquant que les niveaux S sont les limites de dissociation d'états moléculaires de symétries $^2\Sigma_g$ seulement alors que les états P,D... sont aussi peuplés par des états $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$,... et la présence de plusieurs systèmes d'oscillations de périodes différentes peut résulter en une S.E.T non oscillante(Des mesures de la polarisation du rayonnement devraient dans ce cas permettre d'éclaircir le problème) . A vrai dire ,ces comportements différents pour chaque S.E.T ne peuvent être expliqués qu'une fois connues toutes les courbes de potentiel de symétrie "g" .

Les courbes de potentiel utilisées seront celles qui sont calculées à l'annexe B. ; ces courbes forment un réseau très dense, surtout si l'on veut avoir simultanément les niveaux $^2\Sigma_g$, $^2\Pi_g$,...; mais comme le montre la théorie du chapitre II., les S.E.T peuvent à priori être étudiées par couple si elles oscillent en opposition de phase, ce cas correspondant à l'interaction à grande distance de deux états excités seulement. Nous étudierons donc pour commencer le couple $3^3S, 3^1S$ dont les S.ET oscillent en opposition de phase ,avec une seule période dans la gamme d'énergie allant du seuil à 1 keV. Nous passerons ensuite au couple $4^3S, 4^1S$ qui présente plusieurs systèmes d'oscillations de périodes différentes selon la plage d'énergie considérée. Enfin l'influence des couplages rotationnels (négligée dans la théorie du chapitre II.) sera étudiée en liaison avec la polarisation des rayonnement de désexcitation des niveaux $3^{1,3}P,D$.

Remarque . Avant d'aborder l'étude des S.E.T d'excitation , signalons que la S.E.T d'échange de charge résonnant $\overline{H_e^+} + H_e \rightarrow \overline{H_e} + H_e^+$ a été mesurée par Belyaev et al.(1968); celle-ci oscille et en particulier pour des énergies de collision inférieures à l'énergie du premier seuil d'excitation , entre 1 et 50 eV dans le laboratoire (L'excitation du niveau 2^3S nécessite 24 eV dans le C.M) . Nous suggérons que cette oscillation est due à l'existence d'une valeur maximum par laquelle passe la différence des deux potentiels $^2\Sigma_g^{Ad}$ et $^2\Sigma_u$ corrélés à l'état initial et donc à l'existence d'un paramètre d'impact stationnaire (C.f Chapitre II.§ I). En effet , aux énergies inférieures au premier seuil d'excitation , l'état $^2\Sigma_g$ initial à considérer est l'état Adiabatique dégénéré avec l'état $^2\Sigma_u$ à l'infini ; ces deux états se séparent à distance finie , le niveau $^2\Sigma_g^{Ad}$ étant moins lié que $^2\Sigma_u$, puis se croisent à nouveau à très courte distance internucléaire puisque $^2\Sigma_u$ est corrélé à $B_e^+(1s^2 2p\sigma_u)$, moins lié que l'état $B_e^+(1s^2 2s\sigma_g)$ auquel est corrélé $^2\Sigma_g^{Ad}$. La différence des énergies potentielles des deux états $U_{2\Sigma_g^{Ad}} - U_{2\Sigma_u}$ a donc bien un maximum à distance finie d'où les oscillations en section efficace totale d'échange de charge résonnant.

FIGURE III.3


Section efficace d'émission
(unités arbitraires)
600
500
400
300
200
100
0
$3^3S - 2^3P^\circ$
(7065 Å)
$3^1S - 2^1P$
(7281 Å)
10
50
100
E_{Lab} (eV)
500
1000
5000

§I. OSCILLATIONS DES S.E.T D'EMISSION DES NIVEAUX $He(3^3S)$ ET $He(3^1S)$.

Les deux S.E.T d'émission des niveaux 3^1S et 3^3S mesurées par Dvoretski et Novick sont superposées sur la figure III.3 ce qui met en évidence l'opposition de phase de leurs oscillations.

Contrairement à ce que semble indiquer la figure , les valeurs absolues des S.E.T mesurées par De Heer à 2 keV (3^3S : $40,4.10^{-20}$ cm^2 ; 3^1S : $38,2.10^{-20}$ cm^2) et à 4 keV (3^3S : $37,4.10^{-20}$ cm^2 ; 3^1S : $33,4.10^{-20}$ cm^2)montrent que l'excitation du niveau 3^3S est légèrement supérieure à celle du niveau 3^1S . Cette inversion ne peut être attribuée à la différence des rendements quantiques du photomultiplicateur, le rendement pour 3^3S (λ = 7065 Å) étant supérieur à celui pour 3^1S (λ = 7281 Å). Quoiqu'il en soit , les deux S.E.T sont du même ordre de grandeur et l'allure de la somme des deux S.E.T d'émission de la figure III.3 représente donc en bonne première approximation celle de la somme des deux S.E.T . Cette somme n'est plus oscillante et a la forme typique des probabilités de peuplement des canaux excités aux croisements internes, la somme de deux processus Landau-Zener , ce qui montre qu'il n'y a que deux canaux excités en jeu.

D'après nos courbes , les deux niveaux d'énergie potentielle en jeu sont :

$$^2\Sigma_g\ (5g\sigma_g) \quad \text{et} \quad ^2\Sigma_g(4d\sigma_g)$$

qui se croisent pour R = 16 u.a avec une différence de pente $\Delta F = 6,35.10^{-3}$ u.a. L'aire délimitée par le "triangle" formé par ces deux états et l'état initial $^2\Sigma_g^F$ qui coupe les états excités pour R = 1,2 u.a , a une valeur :

$$\langle \Delta E.R \rangle = 0,71\ (u.a)^2$$

Cette aire doit pouvoir être retrouvée à partir de la pente de la droite $1/\overline{v}_{ex} = f(N)$ où N est le numéro d'un maximum , N = 1 étant le numéro du pic de plus haute énergie pour un système d'oscillations donné. Cette droite est présentée sur la figure III.4.

On a :
$$\overline{v}_{ex} = \sqrt{\frac{2}{\mu}\left(E_{c.M} - \langle V \rangle\right)}$$

où $E_{C.M} = E_{Lab}/2$, $\mu = \frac{M(^4He)}{2}$ = 3646 u.a(dans l'échelle C^{12} du carbone). La valeur de $\langle V \rangle$ résulte d'un choix ? On peut voir sur les courbes d'énergie potentielle que leur écartement maximum atteint 1,95eV. pour R = 5,5 u.a et c'est évidemment dans cette région que la majorité du déphasage entre les amplitudes sur les deux canaux excités se produit. Nous avons donc choisi pour potentiel moyen la valeur de la moyenne des deux potentiels pour R = 5 u.a :

$$\langle V \rangle = E_\infty(^3S) + 1/R + 1/2\left[\left[E(5g\sigma_g)-E_\infty\right] + \left[E(4d\sigma_g)-E_\infty\right]\right] = 26,286\ \text{eV}.$$ ✱

Rappelons par ailleurs que $\overline{v}_{ex}$ est en première approximation calculée pour l'onde partielle ℓ = 0 ce qui revient à négliger le potentiel centrifuge; or les valeurs de ℓ qui peuplent le plus efficacement les niveaux excités sont les grandes valeurs pour lesquelles la vitesse relative aux croisements internes est la plus faible; il en résulte que les amplitudes sur les canaux excités correspondent à de grandes valeurs de ℓ et que la barrière centrifuge peut diminuer la vitesse relative de facon appréciable dans la région où l'essentiel du déphasage se produit (Ici entre 5 et 10 u.a) . Par exemple :

Si E_{Lab} = 200 eV et U (R_i) = 30. eV , R_i = 1,3 u.a , on a ℓ_{max} = 175 ce qui donne un potentiel centrifuge valant 1,6 eV. pour R = 5 u.A.

Compte tenu de ces résultats , <V> peut être considéré comme compris entre 27 et 28 eV. Nous choisirons : $\langle V \rangle$ = 27 eV.

Maxima et minima de la S.E.T du niveau 3^3S.

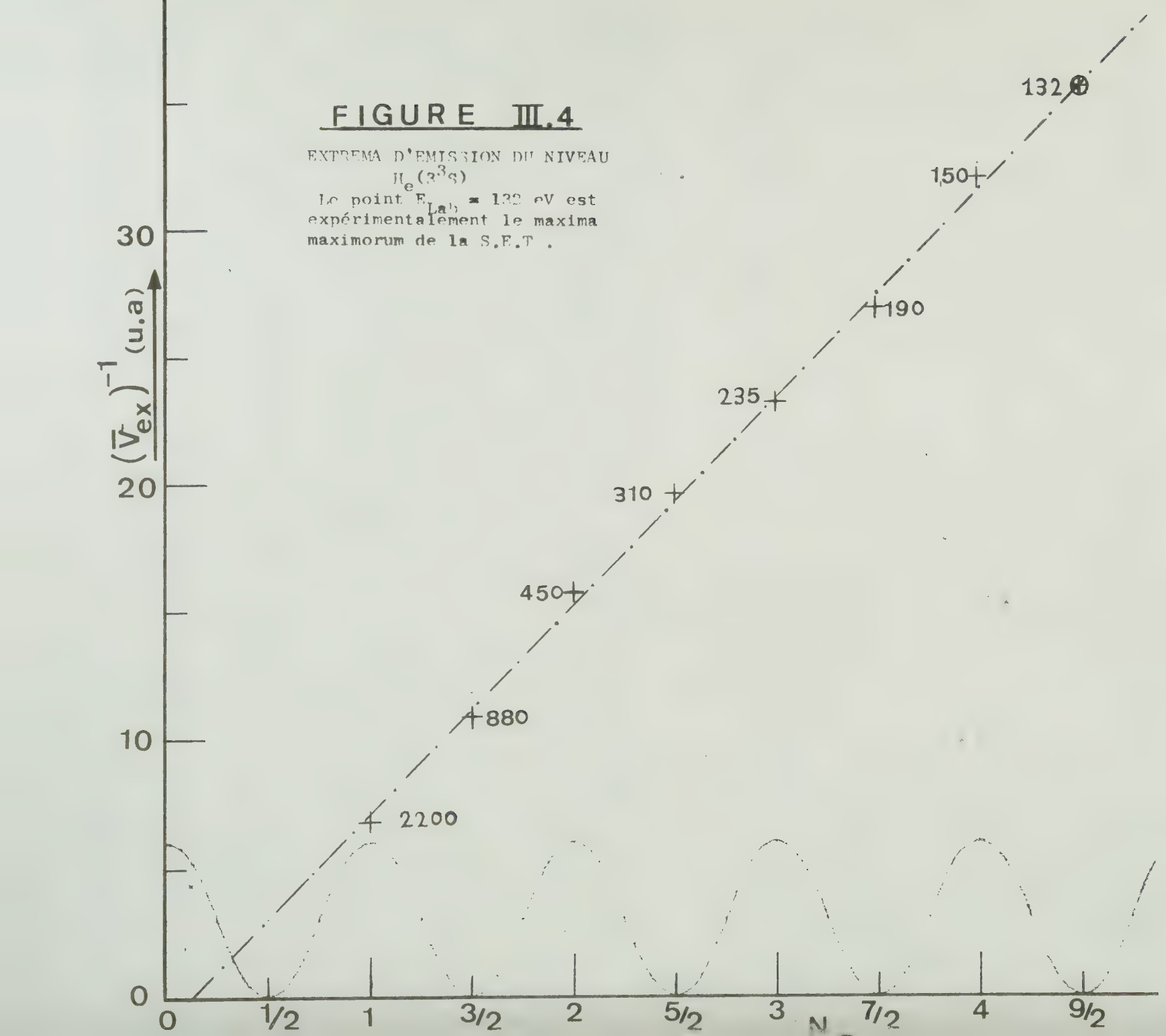
Les valeurs indiquées par Rosenthal (1971) sont : 150 , 235 , 450 pour les maxima et 190 , 310 , 880 eV pour les minima. L'existence d'un maximum à 150 eV est peu visible sur la figure III.3 où il n'apparait qu'un épaulement mais cet épaulement correspond à un minimum très net dans la S.E.T du niveau 3^1S . Par ailleurs, le

✱ Voir courbes d'énergie électronique de l'annexe B.

FIGURE III.4

EXTREMA D'EMISSION DU NIVEAU $H_e(3^3S)$

Le point E_{Lab} = 132 eV est expérimentalement le maxima maximorum de la S.E.T .



maximum à 235 eV est aussi en opposition de phase parfaite avec un minimum de 3^1S. Au-delà de 250 eV , 3^1S cesse d'être en opposition de phase avec 3^3S et oscille plus vite , ce qui semble indiquer qu'une aire $\langle \Delta E.R \rangle$ plus grande,et donc qu'un troisième niveau excité,entre en jeu ; il faut noter que la S.E.T du niveau 3^3P est justement en opposition de phase avec celle du niveau 3^1S dans la gamme d'énergie 200 - 500 eV.Il est vraisemblable que l'amplitude qui se trouve sur le niveau $^2\sum_g(4d\sigma_g)$ au voisinage de R_c=16 u.a suivra un chemin adiabatique au-delà de R_c jusqu'à l'état final 3^1S tant que l'énergie de collision n'excède pas 200 eV , les différences de pente des croisements au-delà de R_c étant très petites; par contre , au-dessus de 200 eV , l'état adiabatique se dissociant vers 3^1S commence à être couplé aux états $^2\sum_g$ immédiatement supérieurs dont l'un se dissocie vers 3^3P.

Les accidents observés à très basse énergie (3^3S a un palier entre 82 et 93 eV) peuvent être dus au croisement $^2\sum_g(3s\sigma_g)$ - $^2\sum_g(4d\sigma_g)$ situé à R_c= 4,3 u.a . Cette hypothèse n'a d'autre justification qu'une analogie avec un phénomène qui affectera plus nettement les S.E.T des niveaux $4^{1,3}S$.

Enfin les maxima maximorum de 3^3S (à 130 eV.) et de 3^1S (à 120 eV.) sont situés nettement hors de la droite $1/\overline{v_{ex}} = f(N)$ correspondant aux extréma suivants. Ces maxima maximorum ne sont pas des maxima d'interférence mais simplement les maxima associés aux probabilités de transition aux croisements internes; le maximum de 3^3S est légèrement plus haut en énergie que celui de 3^1S car les croisements internes sont d'autant plus adiabatiques que l'état excité est plus bas et avant que le croisement externe R_c= 16u.a ne devienne mélangeur, 3^3S est peuplé par le croisement $^2\sum_g^F - {}^2\sum_g(4d\sigma_g)$ et 3^1S par le croisement $^2\sum_g^F - {}^2\sum_g(5g\sigma_g)$.

A 150 eV, $1/\overline{v_{ex}}$ = 32,141 u.a et à 235 eV, $1/\overline{v_{ex}}$ = 23,408 u.a , soit une pente de 8,723 u.a correspondant à une aire :

$$\langle \Delta E.R \rangle = 0,718 \text{ u.a}^2$$

ce qui est en très bon accord avec le résultat obtenu à partir de nos courbes (0,71 $u.a^2$). La figure III.4 montre la droite $1/\overline{v_{ex}}=f(N)$.

La droite $1/\overline{v_{ex}} = f(N)$ coupe l'axe $\overline{v_{ex}} = \infty$ pour $N \in (0 , 1/4)$ ce qui correspond à une phase initiale comprise entre 0 et $\pi/2$ et semble justifier la phase $\pi/4$ apparaissant dans la phase théorique :

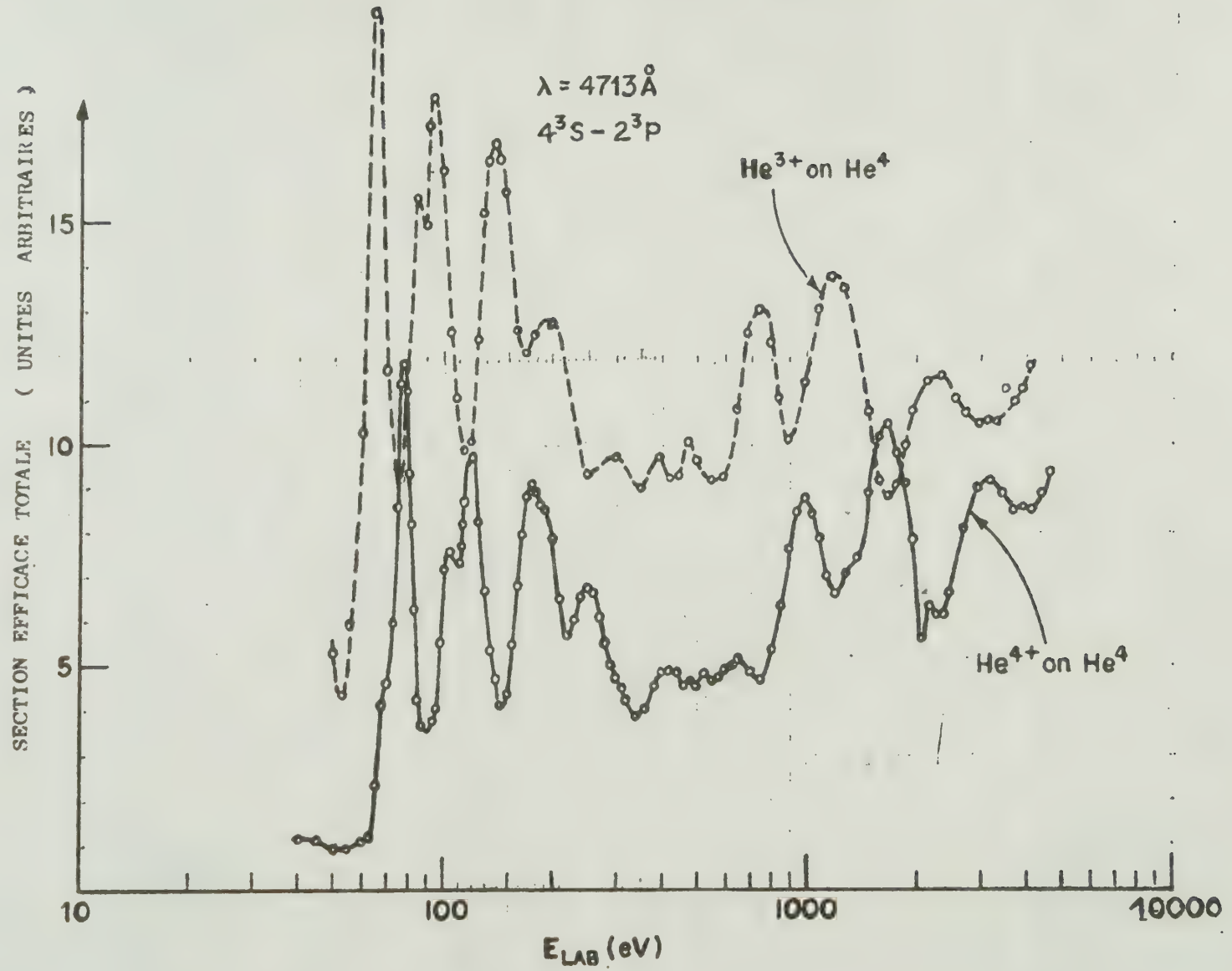
$$\Phi (b = 0) = \frac{1}{\hbar \overline{v_{ex}}} \langle \Delta E.R \rangle + \pi/4 \qquad \text{(relation II.28)}$$

Enfin comme l'a montré Rosenthal, le maximum de 3^3S à 450 eV correspond à N= 2 et celui à 235 eV à N = 3. En effet , avec $\langle \Delta E.R \rangle$ = 0,72 $u.a^2$,on obtient pour 450 eV :

$$N = \frac{\Phi}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{0,72}{6,32.10^{-2}} + \pi/4\right] = 1,94 \neq 2$$

Pour le pic à 235 eV , on obtient N = 2,82 $\neq$ 3 et pour le pic à 150 eV , N = 3,81 $\neq$ 4 . Le maximum N = 1 se trouve théoriquement vers 2200 eV et le premier minimum N= 1/2 vers 10^4 eV ; les structuresqui apparaissent au-delà de 2500 eV ne sont donc pas dues au processus lié à l'existence du croisement à R_c = 16 u.a .

FIGURE III.5


λ = 4713Å
$4^3S - 2^3P$
He^{3+} on He^4
He^{4+} on He^4
SECTION EFFICACE TOTALE (UNITES ARBITRAIRES)
15
10
5
10
100
1000
10000
E_{LAB} (eV)

§ II OSCILLATIONS DES S.E.T D'EMISSION DES NIVEAUX $H_e(4^3S)$, $H_e(4^1S)$.

Dvoretsky et Novick ont mesuré la S.E.T d'émission du niveau $H_e(4^3S)$ lors de collisions mettant en jeu divers couples d'isotopes :

$$^3H_e + {}^4H_e \quad \text{et} \quad {}^4H_e + {}^4H_e$$

Ces S.E.T sont présentées sur la figure(III.5) .

La S.E.T obtenue par J.Baudon et al. pour le niveau $H_e(4^1S)$ à basse énergie, de 50 à 400 eV dans le laboratoire , est présentée sur la figure(III.6).

Baudon et al. ont également mesuré les S.E.T d'émission des niveaux 4^3S , 4^1S ,3^3P à haute énergie , de 500 à 4000 eV dans le laboratoire (figure III.7).

On voit que les oscillations s'amortissent entre 350 et 700eV puis que l'amplitude de modulation redevient importante au-delà de 700eV . Comme on le verra , les oscillations à haute énergie ne sont pas dues au même processus que celui responsable des oscillations à basse énergie ; aussi discuterons-nous d'abord uniquement les oscillations observées à des énergies inférieures à 500 eV dans le laboratoire.

Excitation des niveaux 4^3S et 4^1S à basse énergie.

Deux aspects de ces S.E.T sont frappants :

— L'oscillation est nette et l'amplitude de modulation est très importante dès les plus basses énergies: Le premier pic de 4^1S se produit à trois électron-volts seulement au-dessus du seuil dans le centre de masse , ce qui n'est pas le cas pour les niveaux 3^3S et 3^1S . Les deux sections 4^3S et 4^1S sont aussi sensiblement en opposition de phase; par contre , à la différence de 3^3S ,3^1S , la somme des S.E.T $4^3S + 4^1S$, c.a.d la somme des intensités émises par chaque état final , n'a pas une variation régulière en fonction de l'énergie (Croissance rapide vers un maximum aux alentours de 110 eV. puis décroissance régulière et lente)comme le laisse prévoir une approximation où seuls deux états excités sont couplés à grande distance; au contraire , cette somme est elle-même oscillante et avec une période voisine de celle des niveaux individuels pour les énergies inférieures à 110 eV. Ceci ne pourra être expliqué qu'en faisant intervenir (au moins) un état supplémentaire , non corrélé à 4^3S ou 4^1S , couplé à l'un des deux canaux excités corrélé à 4^3S ou 4^1S , ce couplage ayant lui-même lieu à grande distance de sorte que l'amplitude arrivant sur l'un des deux canaux au croisement externe soit déjà oscillante.

Remarque Les S.E.T sont données par les expérimentateurs en unités arbitraires, c.a.d en nombre de coups comptés par seconde ; pour que la somme des coups correspondant aux photons émis par transition à partir des niveaux 4^3S et 4^1S représente la somme des S.E.T d'excitation de ces niveaux, il faut que les transmissions des filtres interférentiels et les rendements quantiques du photomultiplicateur soient les mêmes pour les deux raies optiques. Cette condition n'est jamais réalisée ; néanmoins , les longueurs d'onde des raies émises par les niveaux 4^3S et 4^1S sont peu différentes : 4713 Å pour la raie 4^3S-2^3P et 5063 Å pour la raie 4^1S-2^1P ; aussi les transmissions des filtres sont-elles peu différentes (Respectivement 50°/o et 67°/o)ainsi que le rendement quantique du photomultiplicateur E.M.I S.20 (Respectivement 15,3°/o et 14°/o).Le rendement global du système de détection diffère ainsi de moins de 20°/o d' une raie à l'autre et une structure oscillante de la somme des coups dus à chaque raie n'est pas imposée par le comptage sur une raie mieux transmise que l'autre.

De toute façon, si on se réfère aux mesures absolues de De Heer (il donne les S.E.T d'excitation globale,excitation directe plus excitation avec échange, mais aux énergies considérées ces deux processus sont égaux entre eux), on peut constater que la figure III.6 représente bien la taille comparée des deux S.E.T 4^3S et 4^1S:

A 0,3 keV $\sigma(4^3S) = 1{,}98.10^{-20}cm^2$, $\sigma(4^1S) = 2{,}13.10^{-20}cm^2$
0,5 keV $\sigma(4^3S) = 1{,}97.10^{-20}cm^2$, $\sigma(4^1S) = 1{,}83.10^{-20}cm^2$
0,7 keV $\sigma(4^3S) = 2{,}77.10^{-20}cm^2$, $\sigma(4^1S) = 1{,}41.10^{-20}cm^2$

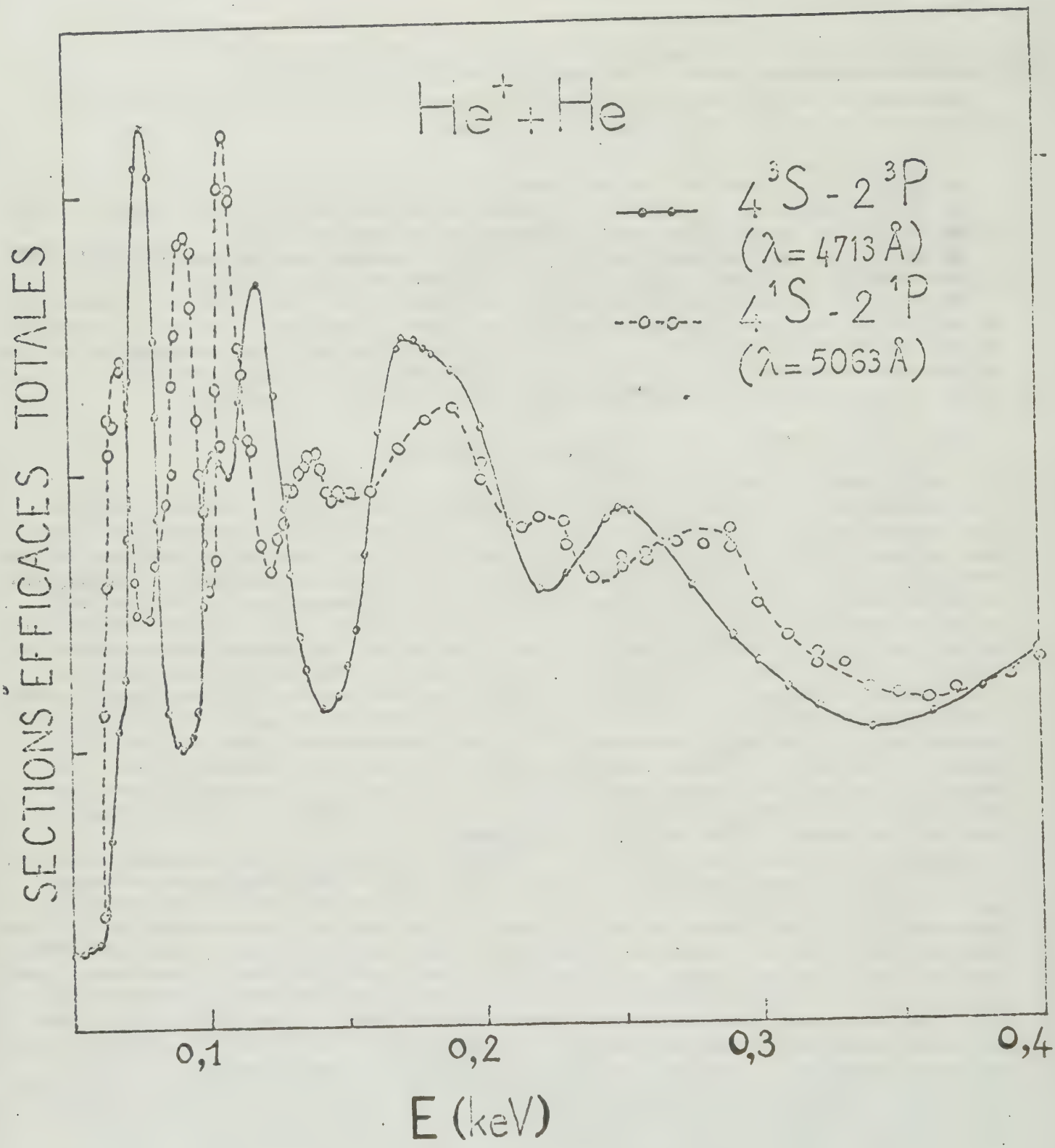
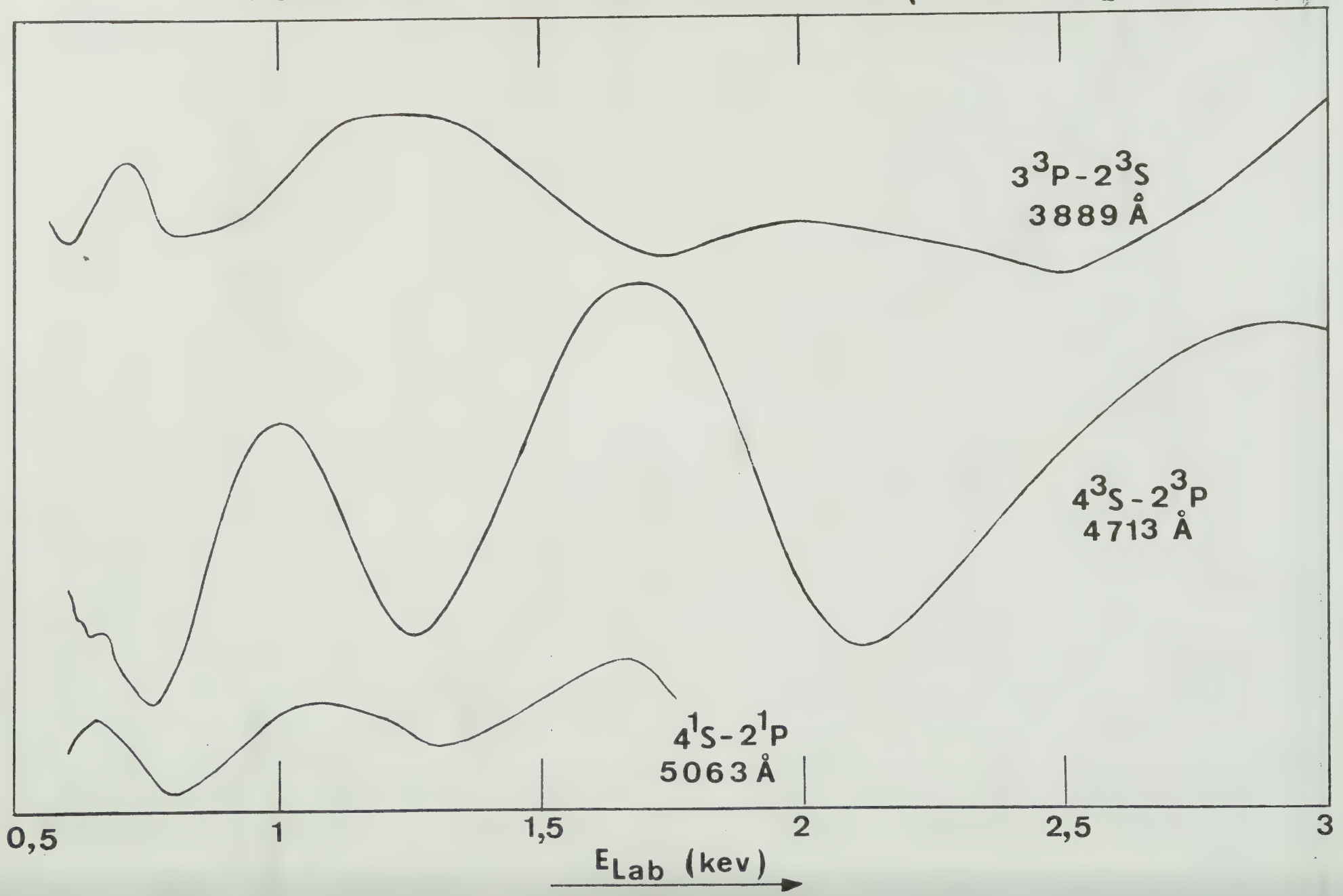

$He^+ + He$
$4^3S - 2^3P$
($\lambda = 4713$ Å)
$4^1S - 2^1P$
($\lambda = 5063$ Å)
SECTIONS EFFICACES TOTALES
0,1
0,2
0,3
0,4
E (keV)

FIGURE III . 6

FIGURE III.7 : S.E.T d'émission (unités arbitraires)



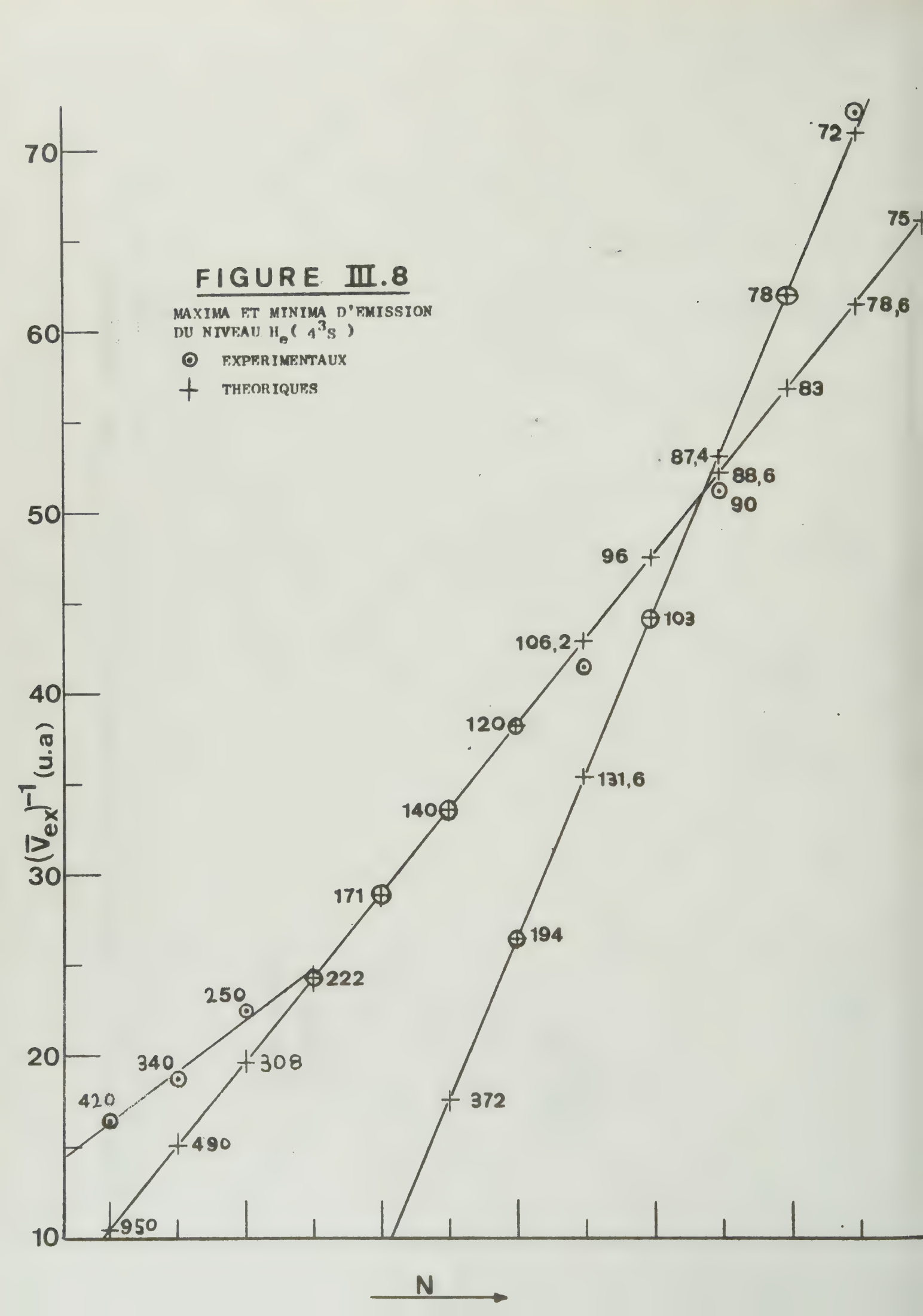


FIGURE III.8
MAXIMA ET MINIMA D'EMISSION
DU NIVEAU H_e (4^3S)
EXPERIMENTAUX
THEORIQUES
70
60
50
40
30
20
10
$\lambda(\bar{V}_{ex})^{-1}$ (u.a)
N
72
75
78
78,6
83
87,4
88,6
90
96
103
106,2
120
131,6
140
171
194
222
250
308
340
372
420
490
950

D'après Rosenthal , le pseudo-croisement externe entre les courbes de potentiel adiabatiques se dissociant vers 4^1S et 4^3S se situe à R_c = 36 u.a . Les courbes semi-diabatiques correspondantes sont $^2\sum_g(7i\sigma_g)$ et $^2\sum_g(6g\sigma_g)$. L'aire comprise entre les deux courbes précédentes et la courbe $^2\sum_g^F$ qui les croise en R_i = 1,2 u.a a une valeur

$$\langle \Delta E.R \rangle = 0{,}673 \text{ (u.a)}^2$$

Cette aire doit pouvoir être retrouvée à partir de la pente de la"droite" $1/\sqrt{v_{ex}} = f(N)$. Pour calculer v_{ex} , il faut choisir le potentiel moyen $\langle V \rangle$; la différence entre les potentiels des courbes $^2\sum_g(7i\sigma_g)$ et $^2\sum_g(6g\sigma_g)$ passe par sa valeur maximum (0,84 eV) pour R = 17 u.a et vaut 0,60 eV pour 10 u.a . On a par exemple : Si R=10 , $\langle V \rangle = E_\infty + 1/R + 1/2\left[\left[E(7i\sigma_g) - E_\infty\right] + \left[E(6g\sigma_g) - E_\infty\right]\right]$ = 25,870 eV

La barrière centrifuge pour R=10 u.a et E_{Lab} = 120 eV (ℓ_{max} = 103)est de l'ordre de 0,375eV . On choisira donc :

$$\langle V \rangle = 26 \text{ eV} .$$

Par ailleurs , on dispose pour la S.E.T du niveau 4^3S de deux séries de mesures, chacune relative à un couple d'isotopes différent :

$^3He^+ + {}^4He$ et $^4He^+ + {}^4He$. (Figure III.5)

Les masses réduites étant différentes , les énergies dans le laboratoire de deux pics correspondant pour chaque couple à la même valeur de N seront différentes, mais si $\langle V \rangle$ est bien choisi , $\langle V \rangle$ étant une quantité"électronique" indépendante des masses des noyaux ,les deux"droites" $1/\sqrt{v_{ex}} = f(N)$ doivent être confondues. C'est pour la valeur $\langle V \rangle$ = 26 eV précédemment choisie que les droites relatives à chaque couple d'isotopes sont superposées.

Les valeurs des énergies laboratoires des extréma repérées sur les courbes de Dvoretsky et Novick sont :

Pour le couple $^3He^+ + {}^4He$: Maxima à 65 , 85 , 95 , 135 eV
Minima à 75 , 90 , 115 , 170 eV

Pour le couple $^4He^+ + {}^4He$: Maxima à 78 , 103 , 120 , 171 et 250 eV
Minima à 90 , 110 , 140 , 222 et 340 eV

Le couple de pics 65 et 78 eV donne $1/\sqrt{v_{ex}}$ = 61,760.
Le couple de minima 74 et 90 donne " = 51,086
Le couple de minima 89 et 110 donne " = 41,350
Les autres maxima et minima sont sensiblement confondus.

On constate que la période des oscillations est multipliée environ par deux quand on passe de la gamme d'énergie : Seuils - 105 eV à la gamme 105 - 250 eV.On peut en effet tracer trois droites de pentes de plus en plus petites au fur et à mesure que l'énergie augmente (figure III.8); le changement de pente qui se produit dans la région 100-110 eV est net et ne peut pas être considéré comme une courbure progressive qui serait due à l'influence de plus en plus grande quand la vitesse décroît de termes en $1/v^n$, $n > 1$, dans le développement:

$$\int k_1.dR - \int k_2.dR = \frac{1}{v}\int (U_2^d - U_1^d).dR + O(1/v^n) .$$

On note aussi que l'oscillation du niveau 4^3S est très amortie dans la région 100-110 eV où la période change. Enfin , au delà de 150 eV ,les deux S.E.T 4^3S,4^1S ne sont plus en phase quoique les extréma restent alignés dans le diagramme $1/\sqrt{v_{ex}} = f(N)$, avec une nouvelle rupture de pente vers 225 eV.

Les oscillations du niveau 4^3S au-delà de 225 eV (Maxima à 250 et 420 eV et minima à 222 , 340 et 600 eV) correspondent à une aire :

$$\langle \Delta E.R \rangle = 1{,}310 \text{ u.a}^2$$

La pente de la droite correspondant aux maxima à 120 et 171 eV et au minimum à 140 eV donne une aire de : $\langle \Delta E.R \rangle = 0{,}670$ u.a^2 en plein accord avec l'aire déduite de nos courbes; en prolongeant cette droite vers les hautes énergies , on devrait observer un minimum à 220 eV puis un maximum à 308eV et un minimum à 490 eV. Si le minimum à 220 eV est bien observé, par contre le maximum et le minimum suivant ont lieu à des énergies beaucoup plus basses que prévu (respectivement à 250 et 340 eV) .

En prolongeant la droite vers les basses énergies , on prévoit l'existence d'un minimum à 106 eV et d'un maximum à 96 eV (on a en réalité une oscillation très amortie avec un pic à 103 eV et un minimum à 110 eV)

La pente de la droite correspondant aux pics à 78 et 103 eV et au minimum à 90 eV donne une aire : $\langle \Delta E.R \rangle = 0{,}360$ u.a^2 cette droite laissant prévoir un minimum à 132 eV et un maximum à 194 eV.

Manifestement , le seul croisement à R_c=36 u.a ne suffit pas pour expliquer l'ensemble des oscillations.

Considérons maintenant nos courbes de potentiel : Les "croisements" au-delà de R = 60 u.a sont dus à des différences de polarisabilités(Terme $-\alpha/_{2R4}$) des niveaux atomiques et, si ces niveaux ne sont pas des niveaux S, à des termes d'interaction ion-quadrupole (Terme $-\beta/_{R3}$). Les différences de pentes ΔF à ces "croisements" sont très faibles et aux faibles vitesses de collision considérées ici , la probabilité de suivre le chemin diabatique est à peu près nulle . On considérera donc qu'au delà de R=60 u.a , la dissociation est adiabatique : La courbe la plus basse à 60 u.a peuple le niveau le plus bas à l'infini (4^3S) et ainsi de suite.

Aux distances inférieures à 60 u.a , les croisements sont dus aux effets opposés de l'effet Stark et de la promotion de l'O.M de l'électron externe; ces croisements se font avec une différence de pentes non négligeable et la probabilité de transition peut être importante à basse énergie.

Considérons les courbes $^2\Sigma_g(7i\sigma_g)$ et $^2\Sigma_g(6g\sigma_g)$ se croisant à R=36u.a ; elles sont elles-mêmes croisées par une multitude d'autres courbes de mêmes symétries qui peuvent modifier et même rendre oscillant le peuplement des niveaux $7i\sigma_g$ ou $6g\sigma_g$ supposé jusqu'ici assuré par les seules transitions $^2\Sigma_g^F \rightarrow {}^2\Sigma_g(7i\sigma_g$ ou $6g\sigma_g)$ ayant lieu aux croisements internes. Pour définir les croisements susceptibles de mélanger de façon efficace les amplitudes, nous allons utiliser le sens physique de la règle de conservation du nombre de noeuds d'une O.M :

A chaque courbe $^2\Sigma_g$,ou plus précisément à l'O.M $n\ell\sigma_g$ de son électron externe, est associé un ensemble de surfaces nodales où la probabilité de présence de l'électron est nulle et donc une forme caractéristique du nuage électronique à chaque distance internucléaire. Ainsi , l'orbitale $6g\sigma_g$ a une surface nodale ellipsoïdale et deux couples de surfaces paraboliques ($\ell = 4$ et $n - \ell - 1 = 1$) alors que l'orbitale $7i\sigma_g$ possède trois couples de surfaces paraboliques ($\ell = 6$ et $n - \ell - 1 = 0$). Ces deux O.M diffèrent donc entre elles par une surface nodale : Un couple de paraboloïdes de $7i\sigma_g$ est remplacé par un ellipsoïde pour $6g\sigma_g$. On conçoit qu'il faut une énergie de collision relativement basse (c.a.d un temps $t = \Delta R/_v$ passé dans la zone de transition ΔR relativement long)pour que la transition s'effectue entre les deux O.M . Un croisement tel que celui entre $5d\sigma_g$ et $7i\sigma_g$ couple deux O.M dont les nombres de noeuds diffèrent de deux (Deux couples de paraboloïdes de $7i\sigma_g$ correspondent à deux ellipsoïdes de $5d\sigma_g$)alors que la zone de transition est étroite (ΔF est important); une transition entre ces deux O.M demande une telle modification du nuage électronique qu'elle ne peut avoir lieu que pour des énergies cinétiques relatives au point de croisement très faibles ; or l'énergie cinétique relative minimum avec laquelle on peut passer en ce croisement correspond à la différence entre l'altitude des croisements de peuplement interne (supérieure à 30 eV) et l'altitude du croisement externe (25 eV) et est donc toujours supérieure à 5 eV. Par suite un tel croisement est traversé diabatiquement à toutes les énergies considérées.

Avec ces considérations , seuls deux croisements sont à retenir pour lesquels la variation du nombre de noeuds total est un :

$5d\sigma_g$ et $6g\sigma_g$ se croisent pour R = 17,35 u.a .

$6g\sigma_g$ et $7i\sigma_g$ se croisent pour R = 36 u.a .

Notons qu'un troisième croisement du même type a lieu vers 4 u.a entre $4s\sigma_g$ et $5d\sigma_g$ mais la différence de pente est trop grande pour que la probabilité de transition soit notable et ce croisement "externe" est trop proche des croisements internes pour que de grandes différences de phase puissent se développer.

Remarque. On peut trouver des O.M pour l'électron externe , et donc des courbes $^2\sum_g$ semi-diabatiques qui leur sont associées , qui se croisent et pour lesquelles la variation du nombre total de surfaces nodales est zéro, par exemple les trois O.M : $5s\sigma_g$, $5d\sigma_g$, $5g\sigma_g$, et en règle générale des O.M ayant le même nombre quantique principal à l'atome-uni. Cependant , si le nombre total de surfaces nodales est le même , la nature de ces surfaces change d'une O.M à l'autre : $5s\sigma_g$ a quatre surfaces ellipsoïdales , $5d\sigma_g$ en a deux ainsi que deux paraboloïdes et $5g\sigma_g$ a quatre paraboloïdes comme surfaces nodales. Bien entendu , l'interaction entre deux états diabatiques est d'autant plus efficace à une énergie donnée que non seulement la variation du nombre de noeuds est minimum mais aussi que la nature de ces surfaces nodales est la moins modifiée au cours d'une éventuelle transition entre ces deux états. Par ailleurs, les courbes $^2\sum_g$ associées aux O.M se dissocient vers des états atomes-séparés de nombres quantiques différents ($5s\sigma_g$, $5d\sigma_g$,$5g\sigma_g$ sont corrélées respectivement à $n_s = 5$, 4 , 3 .) et enfin ces croisements , dus aux déplacements des niveaux d'énergie par le champ quadrupolaire des noyaux et aux déplacementsen sens inverse par l'effet de promotion (Diminution des effets de recouvrement moléculaire quand R augmente), ont lieu à très courte distance internucléaire, inférieure à celle des croisements de peuplement $^2\sum_g^F - ^2\sum_g$. Ces croisements sont donc sans influence sur les oscillations des S.E.T .

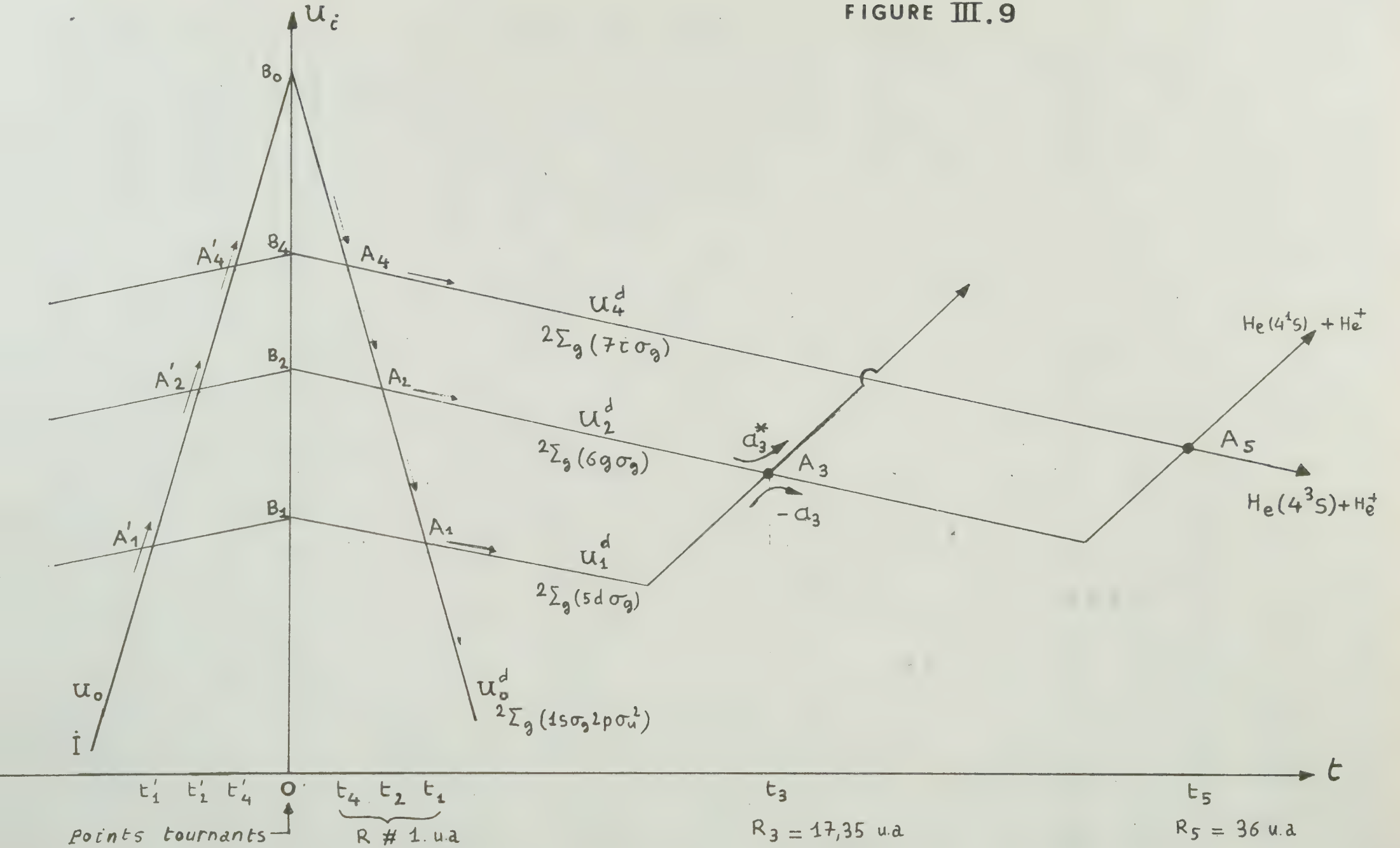
L'aire comprise entre les courbes $^2\sum_g(5d\sigma_g)$ et $^2\sum_g(6g\sigma_g)$ est de 0,355 $u.a^2$ et elle représente sensiblement la moitié de l'aire comprise entre $^2\sum_g(6g\sigma_g)$ et $^2\sum_g(7i\sigma_g)$.

Cette aire théorique s'accorde donc très bien avec celle qu'indiquent les résultats expérimentaux et ceci justifie le choix du croisement à 17,35 u.a ainsi que les considérations physiques qui y ont conduit . Ce choix s'appuyant sur le nombre et la nature des surfaces nodales associées à un état de l'électron externe et donc sur la validité des nombres quantiques associés à ces surfaces nodales , il est justifié de repérer par $7i\sigma_g$ et $6g\sigma_g$ les deux états $^2\sum_g^+$ les plus bas, à R = 36 u.a, de ceux qui se dissocient vers $n_s \geq 4$; plus précisément , il faudrait repérer ces états par les nombres quantiques elliptiques $n_\lambda = n_u - \ell_u - 1$ et $n_\mu = \ell_u$. Maintenant , dans le système à un électron H_2^+ , les nombres quantiques elliptiques tendent , quand $R \to \infty$, vers des nombres quantiques paraboliques et l'état atomique de l'atome séparé H associé à ces nombres paraboliques est représenté par une combinaison linéaire des états dégénérés $(n_s, \ell_s = n_s - 1), \ldots, (n_s, \ell_s = 0)$; on nepeut donc pas dire qu'une orbitale moléculaire du système H_2^+ est caractérisée par la conservation de $n - l$. Par ailleurs , nous avons considéré que les croisements situés au delà de R = 36 u.a étaient traversés adiabatiquement et que les états $^2\sum_g(7i\sigma_g)$ et $^2\sum_G(6g\sigma_g)$ se dissociaient finalement respectivement vers $H_e(4^3S)$ et $H_e(4^1S)$, états caractérisés par un électron externe 4s , ce qui conduit a une corrélation :

$$7i\sigma_g \ (n_u - \ell_u = 1) \longleftrightarrow \sigma_g 4s \ (n_s - \ell_s = 4)$$
$$6g\sigma_g \ (n_u - \ell_u = 2) \longleftrightarrow \sigma_g 4s \ (n_s - \ell_s = 4)$$

Il en résulte que les diagrammes de corrélation diabatique (fondés sur la conservation de $n - \ell$ quel que soit R) sont inutilisables pour faire des prévisions concernant les processus en couches externes affectant un niveau atomique final dont les nombres quantiques ℓ_s , L , S sont spécifiés . Par contre , au-delà de 40 u.a (figure B.13) , l'ensemble des niveaux moléculaires se dissociant vers $n_s = 4$ est bien séparé des ensembles de niveaux se dissociant vers $n_s = 3$ ou vers $n_s = 5$. On peut alors utiliser les diagrammes de corrélation de la facon suivante :Etant donné l'ensemble des états atomiques $\{\ell_s = 0, 1, \ldots, n_s - 1\}$ de même n_s, donc l'ensemble des valeurs possibles de $(n_s - \ell_s)$, il existe une région allant de l'infini à R = 50 u.a dans le cas de $n_s = 4$ où les courbes associées aux états (n_s, ℓ_s) , séparées à l'infini, se rapprochent les unes des autres sous l'effet des termes de polarisabilité $-\alpha/2R^4$ (et $-\beta/R^3$ si $L \neq 0$). Les états sont alors devenus à 50 u.a des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (n_s, ℓ_s)caractérisées par des nombres quantiques approximatifs analogues aux nombres quantiques paraboliques caractérisant les O.M du système H_2^+ . A chacune des combinaisons linéaires ainsi formées correspondra l'un des états (n_u, l_u) de l'atome uni tel que $n_u - \ell_u$ soit égal à l'un des $n_s - \ell_s$ possibles.

FIGURE III.9


U_i
B_0
B_4
B_2
B_1
A'_4
A'_2
A'_1
A_4
A_2
A_1
A_3
A_5
a_3^*
$-a_3$
U_4^d
$^2\Sigma_g(7t\sigma_g)$
U_2^d
$^2\Sigma_g(6g\sigma_g)$
U_1^d
$^2\Sigma_g(5d\sigma_g)$
U_o^d
$^2\Sigma_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$
U_o
I
$He(4^1S) + He^+$
$He(4^3S) + He^+$
t
t'_1 t'_2 t'_4 O t_4 t_2 t_1 t_3 t_5
points tournants
R # 1. u.a
$R_3 = 17,35$ u.a
$R_5 = 36$ u.a

Considérons la figure III.9 qui représente schématiquement les niveaux d'énergie qui interviennent dans le modèle proposé :

U_o^d est la courbe de potentiel correspondant à l'état initial $^2\Sigma_g^F(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$

U_1^d , U_2^d , U_4^d sont les niveaux de coeur $H_{e2}^{++}(^1\Sigma_g^+)$ ayant respectivement pour électron externe : $5d\sigma_g$, $6g\sigma_g$, $7i\sigma_g$; au delà de R = 36 u.a , les états U_2^d et U_4^d se dissocient respectivement vers $H_e^+ + H_e(4^1S)$ et $H_e^+ + H_e(4^3S)$.

Comme au chapitre II. , on pose $R = \overline{v_i}.t$ où $\overline{v_i}$ est la vitesse moyenne sur le niveau U_i^d et où l'instant de passage au point tournant B_i situé sur la courbe U_i^d est pris pour instant t = O ; t_k' sera l'instant de passage au croisement $A_k'(R_k)$ lors du rapprochement des particules et t_k l'instant de passage au même croisement $A_k(R_k)$ lors de leur séparation . Les amplitudes sur les niveaux U_i^d et U_j^d avant (à $t_k^- = t_k - \varepsilon$) et après (à $t_k^+ = t_k + \varepsilon$) le passage au point de croisement R_k de ces deux niveaux sont reliées par:

$$\begin{pmatrix} c_i(t_k^+) \\ c_j(t_k^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_k & -a_k \\ a_k^* & d_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i(t_k^-) \\ c_j(t_k^-) \end{pmatrix} \quad \text{avec } d_k^2 = 1-|a_k|^2 = p_k = e^{-2\pi\gamma_k}$$

où $\gamma_k = \dfrac{v_{ij}^2}{\hbar|\Delta F_{ij}|\, v_r(R_k)}$, $a_k = |a_k|\, e^{i\varphi_k}$, $\varphi_k = \pi/4+\gamma_k \mathrm{Log}\gamma_k - \gamma_k - \mathrm{Arg}\,\Gamma(1+i\gamma_k)$.

On posera $U_i(t_j,t_k) = 1/\hbar \int_{t_j}^{t_k} U_i^d(R(t)).dt$, étant entendu que l'on peut remplacer ces fonctions par les intégrales d'action correspondantes : $\int_{R_j}^{R_k} K_i(R).dR$.

L'amplitude sur la voie d'entrée U_o^d sera prise égale à 1 au point A_1' , ce qui revient à négliger les pertes d'amplitude le long de U_o^d au profit des états $^2\Sigma_g(2s\sigma_g, 3s\sigma_g , 3d\sigma_g , 4s\sigma_g)$ et on supposera que $|c_o(t_4^+)|^2 = |c_o(t_4^-)|^2$ c.a.d qu'il n'y a pas de pertes le long du chemin $A_4'B_oA_4$.

On peut dénombrer neuf chemins qui contribuent à l'instant $t = t_5^+$ au peuplement des niveaux $U_4^d(7i\sigma_g)$ et $U_2^d(6g\sigma_g)$, soit pour t = ∞ au peuplement des états $H_e(4^3S)$ et $H_e(4^1S)$:

1) : $IB_oA_4A_5$, 2) : $IB_oA_4A_2A_3A_5$, 3) : $IB_oA_4A_1A_3A_5$

Les amplitudes qui ont suivi ces trois chemins sont restées confondues jusqu'au point A_4 et donc leurs phases relatives ne dépendent pas du point tournant B_o et dépendent très peu du paramètre d'impact .

4) : $IB_4A_4A_5$, 5) : $IB_4A_4A_2A_3A_5$, 6) : $IB_4A_4A_1A_3A_5$

Ces trois amplitudes restent également en phase entre elles jusqu'au point A_4 . Par contre la différence entre la phase commune aux trois amplitudes qui passent par B_4 et la phase commune aux trois amplitudes qui passent par B_o est elle très dépendante du paramètre d'impact .

7) : $IB_2A_2A_3A_5$, 8) : $IB_2A_2A_1A_3A_5$.

Ces deux amplitudes restent en phase jusqu'au point A_2.

9) : $IB_1A_1A_3A_5$.

Les amplitudes qui correspondent à ces neuf chemins sont , à l'instant t_5^+ et sur le niveau final U_4^d , respectivement :

1) $+d_1d_2d_4d_5|a_4|e^{-i\varphi_4}.e^{-iU_o(t_1',t_4)-iU_4(t_4,t_5)} = a + i\alpha$

2) $-d_1d_2d_3d_4^2|a_2||a_5|e^{-i\varphi_2+i\varphi_5}.e^{-iU_o(t_1',t_2)-iU_2(t_2,t_5)} = b + i\beta$

3) $+d_1d_2^2d_4^2|a_1a_3a_5|e^{-i\varphi_1+i\varphi_3+i\varphi_5}.e^{-iU_o(t_1',t_1)-iU_1(t_1,t_3)-iU_2(t_3,t_5)} = c + i\gamma$

4) $-d_1d_2d_4d_5|a_4|e^{+i\varphi_4}.e^{-iU_o(t_1',t_4')-iU_4(t_4',t_4)-iU_4(t_4,t_5)} = d + i\delta$

5) $-d_1d_2d_3|a_4|^2|a_2a_5|e^{2i\varphi_4+i\varphi_5-i\varphi_2}.e^{-iU_o(t_1',t_4')-iU_4(t_4',t_4)-iU_o(t_4,t_2)-iU_2(t_2,t_5)} = \ell+i\lambda$

6) $+d_1d_2^2|a_4|^2|a_1a_3a_5|e^{2i\varphi_4+i\varphi_5+i\varphi_3-i\varphi_1}.\exp\left[-iU_o(t_1',t_4')-iU_4(t_4',t_4)-iU_o(t_4,t_1)\right.$
$\left.-iU_1(t_1,t_3)-iU_2(t_3,t_5)\right] = m + i\mu$

7) $+d_1d_2d_3|a_2a_5|e^{+i\varphi_2+i\varphi_5}.e^{-iU_o(t_1',t_2')-iU_2(t_2',t_2)-iU_o(t_2,t_1)-iU_1(t_1,t_3)-iU_2(t_3,t_5)} = n + i\nu$

Errata : Il faut échanger les facteurs $e^{-iU_o-\cdots}$ entre les termes 7) et 8) , ce qui ne change d'ailleurs rien pour la suite du calcul .

$$8)+d_1|a_2|^2|a_1a_3a_5|e^{-i\varphi_1+2i\varphi_2+i\varphi_3+i\varphi_5}.e^{-iU_o(t_1',t_2')-iU_2(t_2',t_2)-iU_2(t_2,t_5)} = r+i\rho$$

$$9)-d_1|a_1a_3a_5|e^{+i(\varphi_1+\varphi_3+\varphi_5)}.e^{-iU_1(t_1',t_3)-iU_2(t_3,t_5)} = t+i\tau$$

On en déduit : $|c_4(t_5^+)|^2 = \langle c_4\rangle^2 + \Delta|c_4|^2$

où : $\langle c_4\rangle^2 = p_1p_2\Big[p_4\big[2p_5(1-p_4)+p_4(1-p_5)\big\{p_3(1-p_2)+p_2(1-p_3)(1-p_1)\big\}\big] + (1-p_5)\Big[(1-p_4)^2\big\{p_3(1-p_2)+p_2(1-p_3)(1-p_1)\big\} + p_3(1-p_2)\Big] + (1-p_1)(1-p_3)(1-p_5)(p_2-2)\Big]$

et : $\Delta|c_4|^2 = 2\sum_{a,b>a}^{t} \mathcal{R}\,(a+i\alpha)(b+i\beta)^*$

On peut simplifier l'expression de la probabilité moyenne $\langle c_4\rangle^2$ dans le cas où l'énergie de collision est suffisante pour que l'on puisse considérer que les probabilités de transition aux croisements internes sont équivalentes et très faibles; posant:

$p_1 \neq p_2 \neq p_4 \neq p_i$ (i = interne) et $(1-p_1) \neq (1-p_2) \neq (1-p_4) \neq 2\pi\gamma_i = \varepsilon_i$

on obtient en ne retenant que les termes du premier ordre en ε_i :

$$\langle c_4\rangle^2 \neq \varepsilon_i p_i^2\Big[2p_ip_5 + (1-p_5)\Big\{(2p_3-1) + p_ip_3 + p_i^2(1-p_3)\Big\}\Big] + O(\varepsilon_i^3)$$

Ceci revient à négliger les amplitudes qui ont suivi les chemins 5) , 6) , 8) . Lors de l'intégration sur le paramètre d'impact de $\langle c_4\rangle^2$ en vue d'obtenir la S.E.T moyenne à une énergie de collision donnée , p_3 et p_5 pourront être considérées comme des constantes vis à vis de b , la barrière centrifuge étant négligeable pour des croisements aussi lointains que R_3 et R_5 ,compte tenu de la limitation des valeurs de b imposée par le croisement interne .

La partie oscillante de la probabilité $\Delta|c_4|^2$ est une somme de 36 termes mais 7 d'entre eux seulement apportent une contribution non nulle à la S.E.T , après intégration sur b ; ces termes seront :

$(b+i\beta)(c+i\gamma)^*$, $(a+i\alpha)(b+i\beta)^*$, $(c+i\gamma)(a+i\alpha)^*$ de déphasages respectifs S_{21} , S_{42}, S_{412};

$(m+i\mu)(\ell+i\lambda)^*$, $(\ell+i\lambda)(d+i\delta)^*$, $(d+i\delta)(m+i\mu)^*$ " " " " " "

$(n+i\nu)(r+i\rho)^*$ de déphasage S_{21} ;

avec : $S_{21} = U_2(t_2,t_3) - U_o(t_2,t_1) - U_1(t_1,t_3)$

$S_{42} = U_4(t_4,t_5) - U_o(t_4,t_2) - U_2(t_2,t_5)$

$S_{412} = U_4(t_4,t_5) - U_o(t_4,t_1) - U_1(t_1,t_3) - U_2(t_3,t_5)$

La somme des trois termes qui oscilleront avec une période reliée au déphasage S_{21} développé entre R_2 et R_3 le long des courbes $^2\Sigma_g(5d\sigma_g)$ et $^2\Sigma_g(6g\sigma_g)$ s'écrit :

$$2d_1^2d_2d_3|a_1a_2a_3||a_5|^2.d_2^2\Big[p_4(1-2p_4) - (1-p_4)\Big].\cos(\varphi_3+\varphi_2-\varphi_1+S_{12}) +$$

$$2d_1^2d_2d_3|a_1a_2a_3||a_5|^2.|a_2|^2.\cos(\varphi_3+\varphi_2-\varphi_1+S_{12})$$

Le crochet du premier terme est peu différent de -1 car $p_4 \lesssim 1$; alors le second terme est négligeable devant le premier car $|a_2|^2 = \varepsilon_i \ll d_2^2 = p_i$. Le premier terme est lui même de l'ordre de ε_i (facteur $|a_1a_2|$) .

La somme des deux termes associés au déphasage S_{42} développé le long des courbes $^2\Sigma g(7i\sigma_g)$ et $^2\Sigma_G(6g\sigma_g)$ entre R_4 et R_5 s'écrit :

$$2d_1^2d_2^2d_3d_4d_5|a_2a_4a_5|.(1-2p_4).\cos(\varphi_5+\varphi_4-\varphi_2+S_{42})$$

Ce terme est du même ordre que le précédent et que $\langle C_4\rangle^2$, en ε_i (facteur $a_2^2a_4$) . Enfin la somme des deux termes associés au déphasage S_{412} développé entre R_4 et R_5 le long des courbes $^2\Sigma_G(7i\sigma_g)$ et $A_4A_1A_3A_5$ est donnée par :

$$2d_1^2d_2^3d_4d_5|a_1a_3a_4a_5|.(2p_4-1).\cos(\varphi_5+\varphi_3+\varphi_4-\varphi_1+S_{412})$$

Placons nous à une énergie de collision suffisante pour pouvoir poser :

$d_1 = d_2 = d_4 = (p_i)^{1/2}$, $|a_1| = |a_2| = |a_4| = (\varepsilon_i)^{1/2}$ et $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_4 \neq \pi/4$

et notons que pour $0,8 < p_4 \leqslant 1$, on a pratiquement : $2p_4 - 1 = p_4^2$; on obtient :

$$\Delta|c_4|^2 = 2p_i^{9/2} \cdot \varepsilon_i \left[-(1-p_5)\sqrt{p_3(1-p_3)} \cdot \cos(\varphi_3 + S_{12}) - \sqrt{p_3 p_5 (1-p_5)} \cdot \cos(\varphi_5 + S_{42}) + \sqrt{p_i p_5 (1-p_5)(1-p_3)} \cdot \cos(\varphi_5 + \varphi_3 + S_{412}) \right]$$

En ce qui concerne la probabilité $|c_2(t_5^+)|^2$ d'obtenir l'état final $U_2^d(4^1S)$, elle s'écrit :

$$|c_2(t_5^+)|^2 = \langle c_2 \rangle^2 + \Delta|c_2|^2$$

où $\langle c_2 \rangle^2$ s'obtient à partir de $\langle c_4 \rangle^2$ en y remplacant p_5 par $(1-p_5)$ et vice versa ; par contre , dans ce modèle à trois niveaux excités , on n'a pas simplement $\Delta|c_1|^2 = -\Delta|c_4|^2$ mais :

$$\Delta|c_2|^2 = 2p_i^{9/2} \cdot \varepsilon_i \left[-p_5\sqrt{p_3(1-p_3)} \cdot \cos(\varphi_3 + S_{12}) + \sqrt{p_3 p_5 (1-p_5)} \cdot \cos(\varphi_5 + S_{42}) - \sqrt{p_i p_5 (1-p_5)(1-p_3)} \cdot \cos(\varphi_5 + \varphi_3 + S_{412}) \right]$$

Autrement dit, le terme oscillant avec le déphasage S_{12} est en phase pour les deux niveaux 4^1S et 4^3S , ce qui est logique puisque cette oscillation est créée en A_3 et est simplement répartie dans les proportions p_5 et $1-p_5$ sur les niveaux 4^1S et 4^3S . Par contre les oscillations dues aux termes en S_{42} et S_{412} , qui sont créées en A_5 , font osciller les niveaux 4^1S et 4^3S en opposition de phase .

La somme des deux S.E.T d'excitation des niveaux 4^1S et 4^3S oscille donc autour de la S.E.T moyenne avec une période imposée par les termes S_{12} , c.a.d en :

$$-2p_i^{9/2} \cdot \varepsilon_i \sqrt{p_3(1-p_3)} \cdot \cos(\varphi_3 + S_{12})$$

L'étude de la somme des deux S.E.T permet ainsi d'étudier le comportement du croisement A_3 indépendamment de l'existence du croisement A_5 .

Evidemment , pour assurer la conservation du nombre de particules excitées aux croisements internes A_1 , A_2 , A_4 , il faut tenir compte du niveau final U_1^d qui se dissocie vers $H_e(4^3P$ ou $4^3D)$ et dont la population devrait osciller en opposition de phase avec la somme des populations des niveaux 4^3S et 4^1S .

On peut également comprendre à partir des expressions précédentes pourquoi dans la région critique ($E_{Lab} = 90$ à 110 eV) l'une des S.E.T (4^3S) présente un maximum très peu marqué alors que l'autre présente un minimum trés accusé :

Admettons que pour une certaine énergie de collision , les termes en S_{42} et S_{12} soient en phase pour le niveau 4^1S et correspondent à un minimum qui sera donc très accusé ; alors sur le niveau 4^3S , le terme S_{42} donnera un maximum qui sera affaibli par le terme S_{12} qui donne lui un minimum.

§ III. ESTIMATION DES COUPLAGES $V_{ij}(R_c)$ AUX CROISEMENTS EXTERNES.

La probabilité de suivre une voie diabatique lors d'un passage au point $R=R_c$ de croisement de deux courbes diabatiques s'écrit :

$$p = \exp\left(\frac{-2\pi |V_{ij}(R_c)|^2}{\hbar |\Delta F_{ij}| v_r(R_c)}\right) .$$

Quoiqu'il n'y ait qu'un seul passage aux points de croisement externe , le terme d'interférence contient le facteur p(1-p) et l'amplitude de modulation sera maximum si p = 1/2 c.a.d pour une vitesse relative au point de croisement :

$$v_r(R_c) = \frac{2\pi |V_{ij}(R_c)|^2}{\hbar |\Delta F_{ij}| \, Log2} \qquad (\alpha)$$

$v_r(R_c)$ est en toute rigueur la vitesse radiale relative au point $R=R_c$, compte tenu de la barrière centrifuge $\ell(\ell+1)/2\mu R_c^2$; mais ℓ est limité par une valeur $\ell = \ell_i$ telle que : $E = U(R_i) + \ell_i(\ell_i+1)/2\mu R_i^2$ où R_i est le croisement interne auquel le peuplement du canal excité s'est effectué (Comme il y a deux canaux excités en jeu dans le croisement externe , il y a deux valeurs pour ℓ_i mais les croisements internes étant très voisins , ces valeurs sont à peu près confondues). Pour une énergie de collision E donnée , ℓ_i est très inférieure à la valeur ℓ_{max} telle que : $E = U(R_c) + \frac{\ell_{max}(\ell_{max}+1)}{2\mu R_c^2}$

et par suite, le terme d'énergie centrifuge est négligeable pour les croisements externes considérés (R_c = 16 u.a, 17,35 u.a et 36 u.a). On prendra donc pour $v_r(R_c)$ la vitesse relative dans le potentiel $U(R_c)$ pour l'onde partielle $\ell = 0$ et le maximum de l'amplitude de modulation correspond bien au maximum du facteur p(1-p) qui serait ici confondu avec celui de l'intégrale sur le paramètre d'impact de $\Delta|c|^2$, terme de modulation.

Connaissant ΔF_{ij} d'après nos courbes et estimant la valeur de $v_r(R_c)$ à partir des S.E.T expérimentales, on peut déduire de la relation (α) la valeur de l'élément matriciel de couplage $V_{ij}(R_c)$ au point R_c. La valeur ainsi obtenue peut être comparée à celle que l'on peut déduire des courbes de potentiel adiabatiques calculées par Bardsley et Rosenthal en appliquant la relation :

$$\Delta E = U_j^{Ad}(R_c) - U_i^{Ad}(R_c) = 2\,V_{ij}(R_c) \qquad \text{(Chapitre I. relation 26.)}$$

Cas du croisement $^2\Sigma_g(4d\sigma_g)$-$^2\Sigma_g(5g\sigma_g)$ responsable des oscillations de 3^3S et 3^1S ,

On a : $\Delta F = 6{,}35.10^{-3}$ u.a = 327.10^{-3} eV/Å.

L'amplitude de modulation du niveau 3^3S est maximum vers 450eV comme celle du niveau 3^1S; la vitesse relative correspondante, avec $U(R_c=16u.a) = 23$ eV, est $v_r = 0{,}0637$ u.a d'où :

$$V_{ij}(R_c=16) = 6{,}67.10^{-3}\text{ u.a} = 0{,}18\text{ eV}$$

D'après les courbes de Bardley, on obtient : $V_{ij} = 7{,}2.10^{-3}$ u.a et d'après celles de Rosenthal : $V_{ij} = 3{,}8.10^{-3}$ u.a.

Notre résultat est donc voisin mais inférieur à celui de Bardsley et très supérieur à celui de Rosenthal(Environ le double). Notons à ce propos que, en ce qui concerne le premier croisement interne , à R_i= 1,4-1,5 u.a entre $^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_g(2s\sigma_g)$, Bardsley obtient $V_{ij}(R_i) = 0{,}0275$ u.a et Rosenthal $V_{ij}(R_i) = 0{,}0153$ u.a; on retrouve donc le même type de différence entre ces deux calculs ab-initio pour les croisements internes et pour les croisements externes. De plus , signalons que d'après R.E.Olson, on rendrait mieux compte de la forte S.E.D d'excitation à petit angle du niveau 2^3S si l'élément matriciel $V_{ij}(R_i=1{,}41u.a)$ était légèrement inférieur à la valeur indiquée par Bardsley.Enfin les calculs ab-initio surestiment en général les valeurs $U_j(R)$ et les écarts $U_j(R)-U_i(R)$ comme le montre la comparaison entre les seuils d'excitation expérimentaux et les seuils prévisibles à partir des courbes de Bardley.

Cas du croisement $^2\sum_g(6g\sigma_g)-^2\sum_g(7i\sigma_g)$ responsable des oscillations de 4^3S et 4^1S .

On a vu que deux croisements externes étaient responsables des oscillations des niveaux 4^3S , 4^1S : $^2\sum_g(5d\sigma_g)-^2\sum_g(6g\sigma_g)$, R_c= 17,35 u.a et $^2\sum_g(6g\sigma_g)-^2\sum_g(7i\sigma_g)$, R_c=36 u.a . Les différences de pentes sont :

$$\triangle F\ (17,35) = 2,125.10^{-3}\text{u.a} = 109.10^{-3}\text{eV/Å}$$

$$\triangle F\ (\ 36\ ) = 1,275.10^{-3}\text{u.a} = 65,6.10^{-3}\text{eV/Å}$$

Calculons $V_{ij}(36)$: L'amplitude de modulation du niveau 4^1S est maximum vers 110eV. Avec $U(R_c=36)$=24 eV , ceci correspond à une vitesse relative de 0,025u.a d'où:

$$V_{ij}(36) = 1,875.10^{-3}\text{u.a} = 0,051\ \text{eV}.$$

A partir des courbes de Bardsley, on obtient : $V_{ij}(36) = 2,0.10^{-3}$ u.a , ce que l'on peut encore comparer à la valeur déduite des courbes de Rosenthal : $V_{ij}(36)= 2,38.10^{-3}$ u.A Comme pour le croisement à R_c=16 relatif aux niveaux n_s=3 , notre valeur est légèrement inférieure à celle de Bardsley; par contre , la valeur obtenue par Rosenthal est cette fois supérieure à celle de Bardsley et à la nôtre alors que pour le croisement R_c=16,elle était nettement inférieure.Il est vraisemblable que , n'ayant pas d'états se dissociant vers n_s=5 dans sa base de départ, Rosenthal obtient des états dont l'énergie est très surestimée comme le montre ses courbes et des écarts entre niveaux également surestimés. V_{ij} dépend peu de la valeur de E_{Lab} correspondant au maximum de modulation :Pour E_{Lab}= 100eV, on aurait obtenu $V_{ij}(36) = 1,78\ .10^{-3}$ u.a .

Pour le croisement à R_c=17,35u.a, le maximum de modulation du niveau 4^3S se situant vers 80eV, on a :

$$V_{ij}(17,35) = 2,051.10^{-3}\text{u.a}$$

§ IV. OSCILLATIONS DE LA S.E.T D'EMISSION DU NIVEAU $H_e(4^3S)$ A HAUTE ENERGIE.

L'étude des S.E.T d'émission dans la région des basses énergies (depuis les seuils jusqu'à environ 500 eV /C.M) a montré que :

α) La S.E.T "moyenne", que l'on peut tracer approximativement (au jugé) en passant au milieu des oscillations , présente un comportement Landau-Zener très marqué : Un seuil abrupt suivi d'un maximum qui peut être masqué ou amplifié par les oscillations puis une décroissance relativement lente . Selon le niveau final étudié, ce maximum se trouve dans la région d'énergie C.M : 50 ±15 eV , et a lieu à une énergie d'autant plus basse que le niveau final est plus excité.

Ce comportement est directement associé au mode de peuplement des canaux excités à basse énergie : Interaction de la configuration $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g$ avec chacune des configurations $(1s\sigma_g^2 nl\sigma_g)^2\Sigma_g$ aux points où les états diabatiques associés à ces configurations uniques se croisent ($R<1,5$ u.a),ou couplage radial entre les états adiabatiques correspondants. L'"altitude" en énergie du point de croisement définit le seuil d'excitation du niveau final associé à ce croisement. Comme tous les maximums ont lieu dans la même région d'énergie (<65 eV /C.M),on peut en conclure que tous ces croisements ont à peu près le même degré de "diabaticité" c.a.d la même aptitude à peupler les canaux excités pour une énergie de collision donnée, et ont un caractère d'autant plus diabatique (Maximum à une énergie d'autant plus basse) que l'état final qu'ils peuplent est plus excité. En particulier , au delà de 500 eV /C.M , tous ces croisements seront totalement diabatiques c.a.d inaptes à peupler les états excités . Ayant en vue d'expliquer les oscillations apparaissant à haute énergie (entre 500 eV et 2500 eV /C.M) dans la S.E.T du niveau 4^3S , on peut d'ores et déjà affirmer que le mode de peuplement des états excités n'est plus celui du modèle de Rosenthal et que l'explication avancée par Bobaschev (Invited papers ,VII I.C.P.E.A.C , Amsterdam 1971)pour le palier sans oscillations entre 200 et 500 eV /C.M , à savoir une annulation de la partie oscillante due à l'annulation du facteur $(1 - 2p_2)$dans cette zone d'énergie (c.f Chap.II , relation (17)),ne peut être retenue, la valeur $p_2=1/2$ correspondant au maximum Landau-Zener,lui-même peu différent du maximum de la S.E.T ,

β) Les oscillations elles-mêmes ont un comportement Landau-Zener, l'amplitude de modulation ayant un maximum suivi d'une décroissance lente quand l'énergie de collision augmente . De plus , nous avons montré que pour un même niveau final, plusieurs systèmes d'oscillations , de périodes différentes , se succèdent , avec quelques recouvrements, au fur et à mesure que l'énergie augmente.Chaque système d'oscillations correspond à un couple d'états excités particulier, donc à des croisements internes différents ainsi que le croisement externe. Néanmoins, ces changements des croisements internes n'influent pas sur la S.E.T "moyenne" qui reste ce qu'elle serait si un seul couple d'états excités peuplait l'état final quelquesoit la gamme d'énergie; autrement dit, on ne voit pas apparaître une succession de S.E.T "moyennes", chacune avec son maximum Landau-Zener bien séparé des autres et chacune associée à un système d'oscillations de période différente. Ceci prouve une fois de plus que les les croisements internes sont tous adiabatiques puis diabatiques à peu près pour les mêmes valeurs de l'énergie cinétique de collision.

Passant dans la région des "hautes énergies" (>500 eV/C.M) , on constate que :

- La S.E.T "moyenne" d'excitation des niveaux 3^3S et 3^1S continue à décroître jusqu'à 2,5 keV/C.M et si ces S.E.T présentent quelques structures (d'ailleurs très peu marquées), on ne peut les assimiler à des oscillations régulières(les"accidents" sur ces S.E.T ne peuvent être alignés dans un diagramme $1/v = f(N)$). On peut donc dire que l'on assiste au prolongement et à la fin des processus qui étaient en vigueur à basse énergie et qu'aucun phénomène nouveau, spécifique des hautes énergies, ne vient affecter le comportement prévu dans l'hypothèse où le seul mode de peuplement est une transition $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g \longrightarrow (1s\sigma_g^2 nl\sigma_g)^2\Sigma_g$: Tout reste "radial".

- La S.E.T du niveau 3^3P présente au contraire à partir de 500 eV/C.M une croissance très rapide et des structures bien marquées mais non régulières. Cette croissance , dans une gamme d'énergie où le couplage radial est devenu minime, indique l'apparition d'un mode de peuplement nouveau : Peuplement par couplage rotationnel .

L'influence du couplage rotationnel sur les S.E.D et sur les S.E.T d'excitation des niveaux $H_e(1s2p)2^{1,3}P$ est bien connue (c.f Annexe B.II), les niveaux moléculaires $^2\Pi_u$ et $^2\Pi_g$ aboutissant à $H_e(2^{1,3}P)$ étant directement peuplés par les deux états fondamentaux initiaux (respectivement $^2\Sigma_u$ et $^2\Sigma_g$) avec lesquels ils sont dégénérés à la limite atome-unité .

Pour $n_s=3$, si on peut dire à priori que le couplage rotationnel intervient, il restera à définir quel chemin conduit à cet état final, si seule la composante Π (ou M= ± 1) du niveau $3^{1,3}P$ est peuplée ou si la composante Σ (M=0) intervient également par suite de deux couplages rotationnels successifs .

- Les S.E.T des niveaux 4^3S et 4^1S , niveaux auxquels aucun état moléculaire Π n'est associé, présentent elles-aussi un regain d'amplitude et de plus des oscillations très nettes et très régulières.

Nous allons chercher un modèle de déroulement de la collision à "haute énergie" susceptible d'expliquer simultanément les comportements des toutes les S.E.T des niveaux 3^1S, 3^3S , 3^3P , 4^1S , 4^3S en nous aidant plus particulièrement du niveau 4^3S qui présente les caractèristiques les plus nettes.

Oscillations aux hautes énergies de la S.E.T du niveau 4^3S

Les oscillations de la S.E.T d'émission du niveau $H_e(4^3S)$ qui apparaissent au dessus de 500 eV/C.M ne peuvent être interprètées à l'aide du modèle de Rosenthal, le "mécanisme d'excitation primaire" de ce modèle (couplage radial des états excités avec l'état diabatique initial $^2\Sigma_g$)étant devenu inefficace . Cette section efficace a quatre caractéristiques qui imposent quatre conditions que doit remplir tout modèle proposé :

1) La valeur "moyenne" de la S.E.T croît en fonction de l'énergie ; par suite un peuplement "interne" par couplage radial à distance finie,non nulle, à partir de $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g$ doit être exclu. Seul le couplage rotationnel doit être envisagé. A priori, deux types de couplage rotationnel sont possibles :

a) Un couplage rotationnel lors des (vrais) croisements à distance finie :

$$(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)\ ^2\Sigma_g \longrightarrow (\ 1s\sigma_g^2 nl\pi_g)\ ^2\Pi_g$$

Ces couplages sont nuls dans une approximation à deux états,représentés chacun par une configuration unique du type précédent , et quand on traite semi-classiquement le problème car les états diffèrent par deux O.M et l'opérateur de couplage iL_η ne provoque que des transitions à un électron. Dans la mesure où la représentation des états par une seule configuration est valable aux distances $R < 1,5$ u.a où les croisements précédents ont lieu , on admettra que ce mode de peuplement n'existe pas.

b) Un couplage rotationnel dans l'atome-unité , correspondant à la transition d'une seule O.M : $\sigma_u \rightarrow \pi_u$.

On ne considère en général que la transition ayant lieu entre états dégénérés dans l'atome-unité qui explique l'excitation du niveau final $H_e(1s2p)$:

$$(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g \longrightarrow (1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)^2\Pi_g$$

Nous introduirons aussi la transition avec "saut" :

$(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g \rightarrow (1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\pi_u)^2\Pi_g$ (couplage rotationnel direct avec transition d'une seule O.M)

$(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g \rightarrow (1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u)^2\Sigma_g \rightarrow (1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\pi_u)^2\Pi_g$:

La première transition (radiale en d/dR avec "saut") devrait être importante aux énergies considérées puisque le saut à réaliser rend la transition équivalente à celle qui aurait lieu en un pseudo-croisement très adiabatique(niveaux bien séparés); quant à la seconde transition , elle est du type habituel des transitions par couplage rotationnel entre deux niveaux dégénérés différant par une seule O.M (Notons que ce deuxième type de transition pourra être directement étudié dans une expérience de collision ayant l'état $1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u$ comme état initial , ce qui est le cas de la collision $H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^{1,3}S$)

2) La S.E.T oscille : Il faut donc que deux canaux soient peuplés et que les processus de peuplement de ces deux canaux soient le plus indépendant possible du paramètre d'impact (L'idéal étant : Deux canaux excités simultanément à paramètre d'impact nul)

La période des oscillations indique de plus que l'aire comprise entre les deux canaux excités qui seront couplés entre eux en un "croisement externe", aire depuis le ou les points de peuplement jusqu'à la zone de couplage externe ,doit être grande ($\langle \Delta U.R \rangle$ = 2,5 u.a). En examinant nos courbes de potentiel , on peut s'assurer qu' aucun couple d'états monoexcités aboutissant pour l'un d'entre eux à 4^3S ne peut développer une aire suffisante.

3) L'amplitude de modulation des oscillations , qui est reliée à l'aptitude du couplage externe à mélanger les amplitudes arrivant sur les deux canaux excités, est importante. Par suite un couplage externe radial , qu'il soit du type $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_g$ ou $\Pi_g \rightarrow \Pi_g$ est à exclure ; seul un couplage externe de type rotationnel est à retenir.

4) Le niveau final étudié étant un niveau S auquel aucun niveau moléculaire Π, Δ ... n'aboutit , l'un des deux états couplés à"grande distance" doit être un niveau Σ . Cette condition rejoint celle du 3) .

N.B Nous avons réduit le problème à des processus ayant lieu entre états de symétrie "g" . Le niveau $^2\Sigma_u$ initial peut peupler par couplage rotationnel dans l'atome-unité le niveau $^2\Pi_u$ qui se dissocie vers $n_s=2$ ($2^{1,3}P$). Ce processus ne peut donc intervenir dans l'explication de phénomènes relatifs aux niveaux n_s= 3,4,... . On pourrait aussi envisager , à partir de ce niveau $^2\Sigma_u$ initial , des peuplements par "saut" dans l'atome unité d'états monoexcités de B_e^+ ;la transition la plus probable (celle qui correspond au "saut" le plus petit) peuplerait le niveau $B_e^+(1s^2 3p)$. Or ce niveau est corrélé aux niveaux $H_e(1s3s)$ qui justement n'oscillent pas. On est donc en droit de supposer que les niveaux de symétrie "u" n'interviendront pas. Les oscillations ne sont donc pas dues , tout du moins dans la gamme d'énergie étudiée ici, à des phénomènes d'échange de charge sur des états excités(superposition à l'infini de deux amplitudes arrivant sur deux canaux dégénérés, l'un de type "u", l'autre de type "g")

Nous avons aussi éliminé la possibilité de phénomènes de cascades $n_s{}^{1,3}P \rightarrow 4{}^{1,3}S$. Dvoretski , Novick et Rosenthal affirment qu'elles n'ont pas d'influence et de plus, ce ne serait pas la solution miracle car il resterait à expliquer pourquoi les niveaux $n_s{}^{1,3}P$ oscilleraient. L'exemple que donne le niveau 3^3P et ses relations avec 3^3S indique bien que les phénomènes de cascades ne sont pas en cause.

Nous proposons le modèle suivant :

Le niveau initial $^2\Sigma_g$ peuple simultanément par couplage rotationnel en R=0 les deux états $^2\Pi_g$ suivants:

$^2\Pi_g^{(1)}(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$, état qui se dissocie entre autre vers $H_e(1s2p)2^{1,3}P + H_e^+(1s)$

$^2\Pi_g^{(2)}(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\pi_u)$, état qui se dissocie entre autre vers $H_e(1s3p)3^{1,3}P + H_e^+(1s)$

Lorsque R réaugmente , l'état $^2\Pi_g^{(1)}$ qui se dissocie vers $H_e(1s2p)$ va croiser tous les états $^2\Sigma_g$ qui se dissocient vers $H_e(1snl)$ où $n > 2$. Tous ces états $^2\Sigma_g$ sont peuplés par couplage rotationnel .

Dans le même temps, l'état $^2\Pi_g^{(2)}$ se dissocie vers $H_e(1s3p)$. Il va donc croiser tous les états $^2\Sigma_g$ peuplés à partir de $^2\Pi_g^{(1)}$, exceptés les états $^2\Sigma_g$ se dissociant vers $H_e(1s3s)$ qu'il ne croise pas et les états $^2\Sigma_g$ se dissociant vers $H_e(1s3p)$ avec lesquels il sera dégénéré pour R=∞.

Les premiers états $^2\Sigma_g$ qui présenteront un croisement net , à distance finie, avec $^2\Pi_g^{(1)}$ seront donc les états se dissociant vers $H_e(1s4s)$. Le couplage rotationnel qui a lieu en ces croisements mélange les amplitudes ayant suivi les chemins $\{^2\Pi_g^{(2)}\}$ et $\{ ^2\Pi_g^{(1)} + {}^2\Sigma_g \}$, créant ainsi un phénomène d'interférence dont la période sera reliée à l'aire comprise entre les deux chemins suivis.

Les niveaux 4^3S et 3^3P devraient donc osciller en opposition de phase. Néanmoins , si le niveau 4^3S ne peut être peuplé que par un état $^2\Sigma_g$ et est de plus bien séparé des autres états n_s=4 ,il n'en va pas de même pour le niveau 3^3P qui est également peuplé par l'intermédiaire de l'état $^2\Sigma_g$,lui-même peuplé à partir de $^2\Pi_g^{(1)}$, cet état $^2\Sigma_g$ ainsi que l'état $^2\Pi_g^{(2)}$ étant par ailleurs étroitement imbriqué avec tous les états se dissociant vers $H_e(3^1P, 3^{1,3}D)$.

Parlant d'états $^2\Pi_g^{(1)}$ et $^2\Pi_g^{(2)}$ représentés par des configurations uniques (respectivement $1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u$ et $1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\pi_u$) ,nous avons en vue la représentation des états réels qui est correcte au moment de leur peuplement , c.a.d en R = O . Plus précisément , chacune de ces deux configurations donne deux doublets de symétries $^2\Pi_g$ et nous ne considérons ici que celui qui a le plus de probabilité d'être peuplé, à savoir celui qui est représenté par la différence de deux déterminants où le spin de l'électron $1s\sigma_g$ est conservé et qui de plus est le seul des deux doublets qui est dégénéré dans l'atome-unité avec un état $^2\Sigma_g^+$ (c.f Annexe B.II)

Maintenant, comme nous l'avons montré dans l'annexe B.II , une telle configuration se dissocie vers quatre "états atomiques" d'énergies différentes. Donc , parlant de "l'état $^2\Pi_g^{(1)}$ (ou $^2\Pi_g^{(2)}$) issu de $B_e^+(1s2p^2)$,(ou de $B_e^+(1s2p3p)$),qui se dissocie vers $H_e(2^1,3p)$,(ou vers $H_e(3^1,^3p)$)", nous sous-entendons l'état calculé en tenant compte de l'interaction de configuration, les autres configurations étant par exemple $1s\sigma_g {}^2nl\pi_g$ et $2p\sigma_u {}^2nl\pi_g$, nl = 3d ou 4d . Cette interaction de configuration est négligeable en R=O , les énergies des configurations étant très différentes à cette limite, et elle le reste au niveau des croisements de $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g$ avec les états moléculaires issus des états monoexcitésde B_e^+ ,croisements ayant lieu à R< 1,5 u.a . Par contre elle devient importante au delà de R=2 u.a. Dès lors les états $^2\Pi_g^{(1)}$ et $^2\Pi_g^{(2)}$ ne sont plus représentés par une seule configuration et s'ils viennent à croiser des états $^2\Sigma_g$, la règle d'interdiction des transitions à deux O.M par couplage rotationneln'a plus de sens , ou si l'on préfère ,il y aura toujours dans le mélange de configurations représentant $^2\Pi_g$ une configuration différente par une seule O.M d'une configuration associée à $^2\Sigma_g$.

L'interaction responsable des transitions entre les états adiabatiques $^2\Sigma_g$ et $^2\Pi_g$ qui se croisent à distance finie est de même nature que celle qui provoque le phénomène de "Dédoublement Λ" bien connu en physique moléculaire (Landau-Lifchits § 88.): L'interaction entre l'état électronique $^2\Pi_g$ et la rotation nucléaire sépare cet état doublement dégénéré en deux composantes $^2\Pi_g^+$ et $^2\Pi_g^-$. Plus précisément l'opérateur L_y a des éléments matriciels non nuls entre l'état $^2\Sigma_g^+$ et la composante $^2\Pi_g^+$ de $^2\Pi_g$ et des éléménts nuls entre $^2\Sigma_g^+$ et la composante $^2\Pi_g^-$ de $^2\Pi_g$. On peut donc soit chercher à minimiser l'influence du mouvement nucléaire, ce que l'on fera en construisant les états "électro-rotationnels"qui se repoussent (pseudo-croisement $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g^+$) ,l'écart entre les niveaux ainsi construits étant d'autant plus grand que l'énergie de collision est plus grande, soit conserver les états adiabatiques qui se croisent, calculés dans l'approximation des noyaux fixes, états qui seront fortement couplés par le mouvement de rotation nucléaire . On a donc la situation inverse de celle rencontrée quand on a à faire un choix entre une représentation diabatique (niveaux se croisant non couplés par le mouvement nucléaire) et une représentation adiabatique (niveaux s'évitant mais très couplés par le mouvement nucléaire radial) au voisinage d'un pseudo-croisement de deux états adiabatiques de mêmes symétries.

Le couplage rotationnel à distance finie non nulle a souvent été négligé lors de l'interprétation des résultats expérimentaux . Très récemment , son influence sur les résultats de collisions $H_e(1s^2)^1S + H_e(1s2s)^3S$ a été mise en évidence (L. Lenamon, J.C Browne ,R.E Olson Phys. Rev. à paraître en Novembre 1973)

Le modèle que l'on vient de décrire est schématiquement représenté sur la figure III. 10

Ce modèle remplit les conditions énoncées précédemment :

- Les modes de peuplements des niveaux excités se faisant tous au voisinage de R=O, et le croisement "externe" ayant lieu au delà de 2u.a , la variation de phase avec le moment angulaire nucléaire(ou avec le paramètre d'impact) est très faible vis à vis du déphasage lui-même calculé pour une onde partielle donnée.L'intégration sur le paramètre d'impact ne résultera pas en une annulation des oscillations.
- L'aire développée entre les deux chemins suivis jusqu'au croisement "externe" est du bon ordre de grandeur : L'énergie électronique dans l'atome-unité est de l'ordre de -9,5 u.a alors qu'au niveau des croisements avec les états $^2\Sigma_g$, elle est de l'ordre de -14 u.a ; les deux niveaux $^2\Pi_g$ montant pour ainsi dire parallèlement l'un à l'autre depuis R=2u.a jusqu'à leur limites respectives dans l'atome-unité (c'est essentiellement le coeur $1s\sigma_g 2p\sigma_u$ commun à ces deux états qui dicte le comportement des potentiels pour R< 2u.a) et admettant un écart moyen (pour une valeur de l'énergie potentielle fixée) ΔR = 0,5 u.a , on obtient une aire de l'ordre de :

$$\langle \Delta U . \Delta R \rangle = 4,5 \ . \ 0,5 \ = 2,25 \text{ u,a}$$

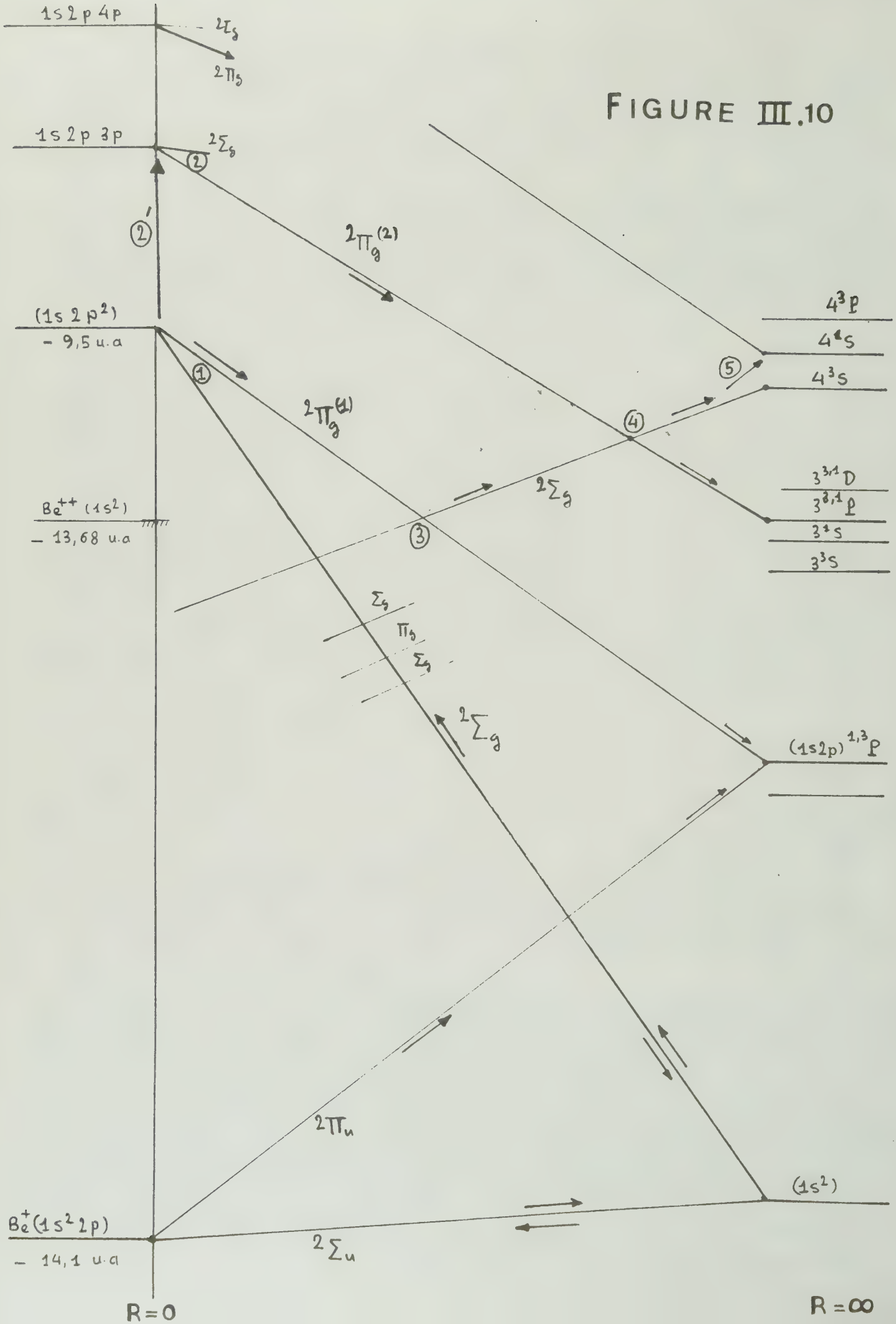


FIGURE III.10

- Le couplage "externe" étant un couplage rotationnel, on comprend l'importance de l'amplitude de modulation. De plus ce couplage ayant lieu à relativement courte distance internucléaire (< 4 u.a), il est suffisamment "externe" pour assurer l'indépendance du phénomène vis à vis du paramètre d'impact mais suffisamment "interne" pour que le couplage rotationnel , qui est proportionnel à $1/\mu R^2$, soit efficace.
- L'une des voies de sortie est un état $^2\Sigma_g$ et on comprend que l'oscillation soit enregistrée sur un état final $4^{1,3}S$
- On comprend en même temps la non oscillation dans cette zone d'énergie des niveaux $3^{1,3}S$ car l'état $^2\Pi_g^{(1)}$, aboutissant à $H_e(3^3P)$, ne peut croiser les états $^2\Sigma_g$ aboutissant à $3^{1,3}S$.
- Les oscillations du niveau 4^3S semblent s'amortir au delà de 2,5 keV/C.M . De plus entre 500 et 2500 eV/C.M , la valeur moyenne de la S.E.T ,passant au milieu des oscillations présente un"seuil" assez abrupt vers 400 eV/C.M et un maximum suivi d'une décroissance très lente entre 600 et 2500 eV/C.M . Nous attribuons ce comportement au fait que le canal $^2\Pi_g^{(1)}$ peut être peuplé par l'intermédiaire d'un couplage radial avec saut de l'électron $2p\sigma_u \rightarrow 3p\sigma_u$; la position du maximum pourrait être prédite à partir d'un critére de Massey amélioré , tenant compte de l'écart des deux niveaux $^2\Sigma_g$ dans l'atome-unité et de l'étroitesse de la zone d'interaction.
- En ce qui concerne le comportement de deux niveaux singlet et triplet associés à la même configuration à l'infini (par exemple 4^1S et 4^3S) , un seul des deux états $^2\Sigma_g$ qui leur sont associés peut être considéré comme monoexcité dans la limite atome-unité ; l'autre étant diexcité ne croisera pas $^2\Pi_g^{(1),(2)}$. Néanmoins, l'oscillation étant créée à courte distance internucléaire sur le premier état $^2\Sigma_g$, elle peut être transférée au deuxième état $^2\Sigma_g$. Quel que soit le processus de transfert, Landau-Zener ou Demkov (c;f Bibliographie du chapitre II) ,les deux niveaux singlet et triplet oscilleront en phase, l'amplitude de modulation seule pouvant être différente.
- Passant aux niveaux $4^{1,3}P$, on peut prévoir que la période de leurs oscillations sera peu différente de celle des niveaux $4^{1,3}S$ car l'état $^2\Sigma_g$ qui intervient dans leur cas est très voisin de celui qui peuple les niveaux S : ces niveaux $^2\Sigma_g$ diffèrent de quelques centièmes d'unités atomiques , ce qui est minime en comparaison de la différence de phase développée entre les états $^2\Pi_g^{(1)}$ et $^2\Pi_g^{(2)}$ quand ils "dégringolent" de -9,5 u.a à -14 u.a .

- Une autre justification de ce modèle réside sans doute dans le comportement des S.E.T des niveaux 3^1D et 3^3D . La S.E.T d'excitation du niveau 3^3D en particulier dècroît de façon régulière jusqu'à 2,5 keV/C.M et ne présente absolument aucune structure ; quant à la S.E.T de 3^1D , elle croît légèrement mais seulement à partir de 2keV/C.M . Ce comportement est totalement différent de celui des niveaux $3^{1,3}P$ quoique des états $^2\Pi_g$ et même $^2\Delta_g$ aboutissent à $3^{1,3}D$. Nous y voyons la preuve que c'est bien le canal $^2\Pi_g^{(2)}$ (se dissociant vers $H_e(1s3p)$ et non vers $H_e(1s3d)$)qui est alimenté à courte distance internucléaire dans la zone d'énergie qui nous occupe, l'état $^2\Pi_g$ se dissociant vers $H_e(1s3d)$, à savoir $1s\sigma_g 2p\sigma_u 4f\Pi_u$, ne pouvant être peuplé qu'à beaucoup plus haute énergie.

N.B A beaucoup plus haute énergie (de 5 à 10 keV/C.M) , mais bien en-deçà du maximum prévu par l'approximation de Born, un pic apparait dans la S.E.T d'excitation directe ou d'excitation avec échange de charge (De Heer , Van den Bos 1965).Nous pensons que de tels pics sont encore dus à des effets moléculaires car , pour un type (L,S) d'état final donné , ces pics se déplacent rapidement vers les hautes énergies au fur et à mesure que n_s augmente alors que le maximum de Born ne se déplace pratiquement pas.

§ V. POLARISATION DU RAYONNEMENT DE DESEXCITATION DES NIVEAUX $H_e(n^{2S+1}P, D, \ldots)$

Le rayonnement émis par un atome dans un état $|nLM\rangle$, $M \neq 0$, est polarisé. On définit le taux de polarisation par la relation:

$$\Pi = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{\perp} + I_{\perp}}$$

où $I_{//}$, $I_{\perp}$ sont respectivement les intensités émises avec un champ électrique parallèle ou perpendiculaire à la direction du faisceau incident, l'observation se faisant à 90° du faisceau.

Dans le cas d'un état ^1P, M = 0 ou 1, et pour une raie $^1P \longrightarrow {}^1S$, on a:

$$\Pi = \frac{\sigma_o - \sigma_1}{\sigma_o + \sigma_1} \qquad \text{(par exemple } 3^1P \text{ ou } 4^1P \longrightarrow 2^1S\text{)}$$

où σ_o, σ_1 sont les sections efficaces d'excitation des sous-niveaux magnétiques M=0 et |M| = 1, soit: $\sigma(^{2S+1}P) = \sigma_o + 2\sigma_1$ (Percival et Seaton)

Ainsi un taux de polarisation négatif ($I_{//} < I_{\perp}$) indiquera que $\sigma_1 > \sigma_o$ et un taux nul que $\sigma_1 = \sigma_o$. Si la composante |M| = 1 n'est pas peuplée, $\Pi = 1$.

D'un point de vue moléculaire, un état $He^+(1s) + He(n^{2S+1}L, M=1)$ est la limite de dissociation d'un état moléculaire $^{2,4}\Pi_{g,u}$. Or l'état initial de $He^+(1s) + He(1s^2)$ ne donne naissance qu'à des états $^2\Sigma^{g,u}$: $^2\Sigma_u^+$ et $^2\Sigma_g^+$. Si donc il se révèle que Π est différent de 1 (σ_1 différent de zéro), c'est donc qu'une transition $^2\Sigma_u \rightarrow {}^2\Pi_u$ ou $^2\Sigma_g \rightarrow {}^2\Pi_g$ a eu lieu dans le complexe intermédiaire $(He_2)^+$ formé au cours de la collision.

Si, de plus, il se révèle que le taux de polarisation a une variation non régulière (disons oscillante), ceci laisse présager des interactions aux grandes distances internucléaires entre états Π peuplés de façon cohérente à courte distance internucléaire.

Nous nous limiterons ici à l'étude des niveaux $H_e(3^{1,3}P)$ et $H_e(3^{1,3}D)$ excités à basse énergie (E_{lab}= O - 500eV).

De nouveau, nous avons affaire à un problème entre états de symétrie "g". En effet, l'état initial $^2\Sigma_u^F$ peut peupler l'état $^2\Pi_u(1s\sigma_g^2\, 2p\pi_u)$ en R = O mais ceci n'affecte que les niveaux $H_e(2^{1,3}P)$. Nous prendrons donc comme seul canal d'entrée, le canal $^2\Sigma_g^F(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ pour étudier les niveaux $3^{1,3}P$, $3^{1,3}D$.

La figure III(11) donne schématiquement les niveaux d'énergie nécessaires à une discussion de la polarisation (ces niveaux sont construits précisément dans l'annexe B: ils représentent en fait l'énergie potentielle totale moins l'énergie d'un coeur $^1\Sigma_g(1S\sigma_g^2 - 2P\sigma_u^2)$ qui contient elle-même la répulsion nucléaire; la brutale remontée des niveaux appelés $^2\Pi_g(3p\pi_u)$ et $^2\Pi_g(4f\pi_u)$ quand R décroît, est due à la différence d'énergie des coeurs $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$.

Sur la partie gauche de la figure, on a tracé en traits interrompus les états $^2\Sigma_g^+$ déjà utilisés lors de la discussion des oscillations des niveaux 3^1S, 3^3S. Sur la partie droite, se trouvent les niveaux $^2\Pi_g$ nécessaires à la présente discussion. Les 4 états $3^{1,3}P$, $3^{1,3}D$ sont évidemment aussi peuplés par l'intermédiaire d'états $^2\Sigma_g^+$ (M=0) et les deux états $3^{1,3}D$ par l'intermédiaire d'états $^2\Delta_g$ (M =2).

La voie d'entrée $^2\Sigma_g^F$ croise à courte distance internucléaire (R = lua) tous les niveaux $^2\Sigma_g^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$,... issus d'états monoexcités de l'atome-uni B_e^+ ($1s^2nl\sigma_g, \pi g, \delta_g, \ldots$), mais lors du rapprochement des particules ($IA'_1\, A'_2$ sur la figure), seuls les états $^2\Sigma_g^+$ peuvent être peuplés par l'interaction de configuration: $1s\sigma_g 2p\sigma_u^2 \longrightarrow 1s\sigma_g^2 nl\sigma_g$. Les états $^2\Pi_g$, $^2\Delta_g$,... diffèrent de $^2\Sigma_g^F$ par deux orbitales moléculaires et par suite le couplage rotationnel, dynamique , est nul. Par contre, les états monoexcités $^2\Sigma_g^+$ peuplés en A'_1, A'_2 sont quasiment dégénérés dans la région $A'_1B_1C_1$ ou $A'_2B_2C_2$ (et rigoureusement en R=O) avec des états monoexcités $^2\Pi_g$. Les états $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Pi_g$ ne diffèrent que par l'orbitale moléculaire de l'électron "externe": $4d\sigma_g$ et $4d\pi_g$ ou $5g\sigma_g$ et $5g\pi_g$ et le couplage rotationnel sera donc efficace pour R $\leqslant$ 1,5ua.

Ces couplages ne présentent aucunedifférence de principe avec le couplage rotationnel bien connu $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$. Par contré la zone de valeursde R où $4d\sigma_g$-$4d\pi_g$ ou $5g\sigma_g$-$5g\pi_g$ sont quasiment dégénérés, est bien plus large que dans le cas de $2p\sigma_u$-$2p\pi_u$.

Dans le cas $2p\sigma_u$-$2p\pi_u$: $2p\sigma_u$ est une orbitale antiliante, fortement promue, issue de $\sigma_u$ls alors que $2p\pi_u$ est une orbitale liante issue de $\pi_u 2p$: ces deux orbitales, très séparées à l'infini, se rapprochent de façon très aiguë quand $R \longrightarrow 0$.

Par contre, dans le cas $5g\sigma_g$, $5g\pi_g$ par exemple, on a deux orbitales issues du même niveau à l'infini (3^1D) et toutes deux antiliantes (une orbitale π_g est toujours antiliante,quant à $5g\sigma_g$ elle possède quatre noeuds entre les deux noyaux et est donc relativement antiliante). Elles subissent donc sensiblement la même promotion et se séparent très lentement quand R croît à partir de O. Déjà, la séparation de $4d\sigma_g$ et $4d\pi_g$ est plus rapide ($4d\sigma_g$ est plus liante que $5g\sigma_g$) bien que très lente par rapport à la séparation $2p\sigma_u$-$2p\pi_u$.

Enfin, notons qu'une orbitale δ_g est liante et donc sa séparation d'avec une orbitale π_g quand R croît à partir de O est relativement rapide. C'est la raison pour laquelle nous ne considérons pas dans la suite, le peuplement du niveau 3^1D par l'intermédiaire d'un niveau $^2\Delta_g$ (Ceci nécessiterait un couplage radial $^2\Sigma_g^F \rightarrow {}^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g^2 3d\sigma_g)$ suivi d'un double couplage rotationnel:

$$^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g^2 3d\sigma_g) \longrightarrow {}^2\Pi_g(1s\sigma_g^2 3d\pi_g) \longrightarrow H_e(1s2p)2^1P$$
$$^2\Delta_g(1s\sigma_g^2 3d\delta_g) \longrightarrow H_e(1s3d)3^1D$$

De toute façon, ce niveau $^2\Delta_g$ étant le seul de son espèce aboutissant aux niveaux n=3 ($^2\Delta_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 4f\delta_u$ n'est pas peuplé), il n'interviendra pas dans l'explication de structures non régulières, en fonction de l'énergie, de la polarisation. Enfin, les niveaux $4d\delta_g$, $5g\delta_g$ aboutissent à l'infini à des niveaux de H_e de n_s supérieurs à 3.

Donc la quasi-dégénérescence des niveaux $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Pi_g$ pour $R \leq 1{,}5ua$ assure que le couplage rotationnel peut être important dès les plus basses énergies de collision, à vrai dire dès que le seuil de peuplement des $^2\Sigma_g^+$ est atteint, et le sera de plus en plus quand la vitesse de collision augmentera (le couplage est proportionnel à la vitesse de collision). Il ne diminuera aux hautes énergies que dans la mesure où le couplage radial préalable $^2\Sigma^F \longrightarrow {}^2\Sigma_g$ diminue lui-même et peut-être aussi du fait de transitions $nl\pi_g \longrightarrow nl\delta_g$.

Lors de la séparation des particules, les deux états $^2\Pi_g$ ainsi peuplés croisent d'abord des états $^2\Pi_g$ issus d'états diexcités dans l'atome-uni, à savoir:

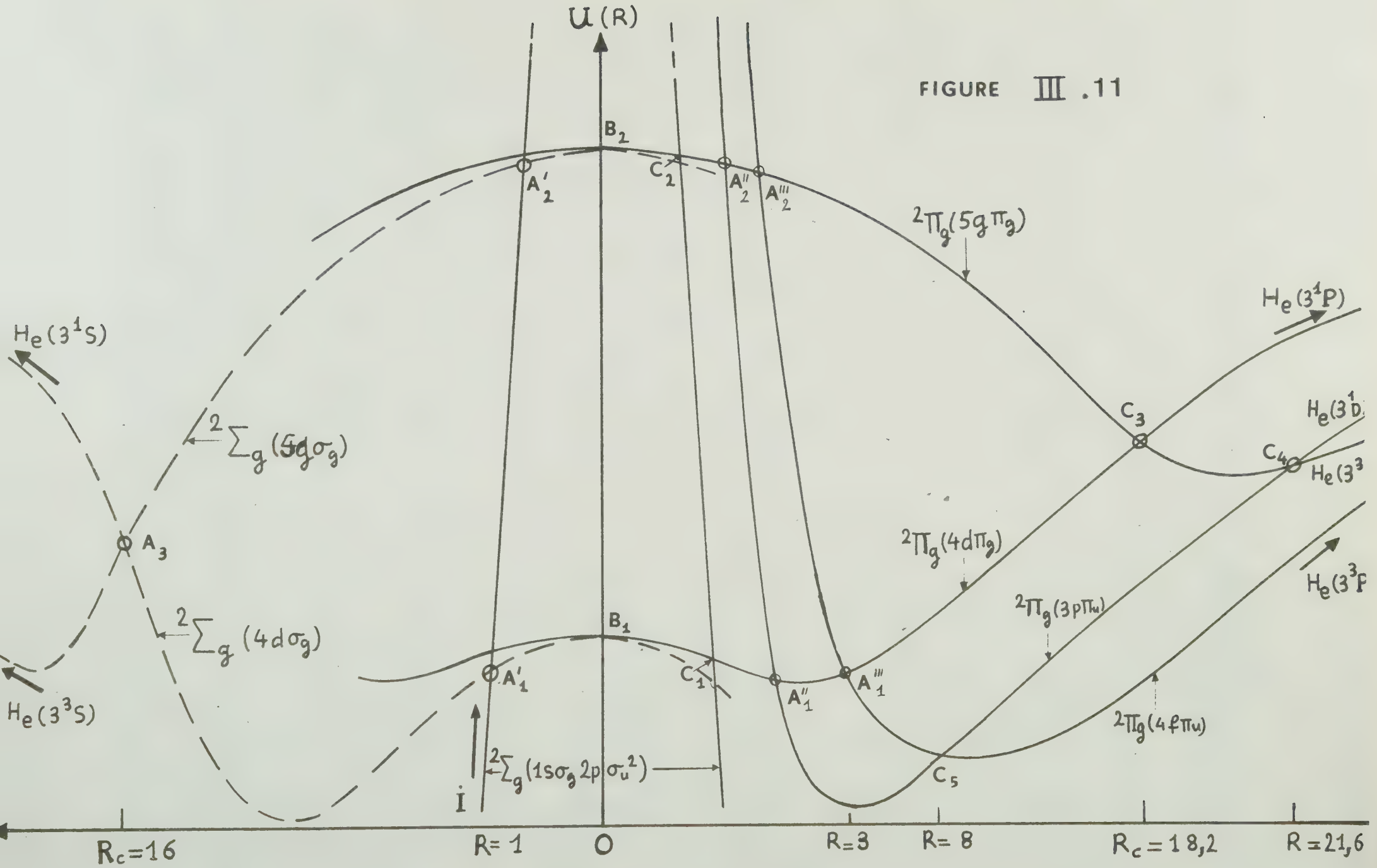
$^2\Pi_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$ se dissociant vers n=2 (non représenté sur la figure)
$^2\Pi_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\pi_u)$ " " n=3 (points $A''_1, A'''_1, A''_2, A'''_2$ sur la figure)
$^2\Pi_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 4f\pi_u)$

L'interaction de configuration peut provoquer des transitions. Néanmoins, elle est de même nature que l'interaction $^2\Sigma_g^F(1s\sigma_g 2p\sigma_u{}^2) \longrightarrow 2\Sigma_g^+(1s\sigma^2 nl\sigma_g)$ et comme on l'a vu, ce type de croisement est très diabatique, quand l'une des courbes croise l'autre pratiquement à angle droit. Il en est ainsi pour un croisement A''_1 par exemple car l'orbitale $3p\pi_u$ étant liante et l'orbitale $4d\pi_g$ antiliante, l'état $^2\Pi_g(^3p\pi_u)$ "plonge" beaucoup plus bas en énergie que $^2\Pi_g(4d\pi_g)$ quand R décroît puis remonte très vite du fait de la différence de promotion des coeurs $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$.

Par ailleurs les états $^2\Pi_g(3p\pi_u$ et $4f\pi_u)$ ne sont pas peuplés à l'atome-uni (sauf au-delà d'énergie de collision de 1KeV). Ainsi pour une distance R correspondant au point C_5 de la figure, l'amplitude sur les voies $^2\Pi_g(3p\pi_u, 4f\pi_u)$ sera d'un ordre de grandeur plus petit que sur les voies $^2\Pi_g(4d\pi_g, 5g\pi_g)$.

Par ailleurs, le mode de peuplement des états $^2\Pi_g(4d\pi_g, 5g\pi_g)$ nécessitant un paramètre d'impact b faible et le couplage rotationnel en un croisement R_c étant en $vb/R_c 2$, les croisements $^2\Pi_g$-$^2\Sigma_g^+$ à grandes distances ne modifient pas

FIGURE III .11



les peuplements créés à courtes distances: un croisement $^2\Pi_g(4d\pi_g)$ - $^2\Sigma_g^+(5g\sigma_g)$ est traversé diabatiquement (vers 13 ua).

Pour R=18,2ua, les deux états $^2\pi_g$ peuplés de façon cohérente au voisinage de R=O se croisent. Ce croisement est de même nature que celui responsable des oscillations des SET de 3^1S, 3^3S: $4d\pi_g$-$5g\pi_g$ au lieu de $4d\sigma_g$-$5g\sigma_g$.

La variation du nombre de noeuds est de nouveau minimum: $\Delta N=1$ et l'aptitude de ce croisement à mélanger les deux amplitudes est donc importante, et une oscillation de la SED en énergie à un angle donné en résultera. Cette oscillation en SED sera maintenue en SET si les courbes de potentiel dans la région voisine de R=O sont parallèles entre elles. Dans les relations du chapitre II, ceci correspond aux termes du type:

$A(P_1,P_2,P_3)\ \cos(\Phi+\Phi_2-\Phi_1)$ où P'_1,P'_2=(probabilité de transition par couplage rotationnel)
P'_1,P'_2

et où $\Phi+\Phi_2^2-\Phi_1 = \gamma_1-\gamma_2+\gamma_3+\frac{\langle\Delta E.R\rangle}{\hbar v}$

avec $\langle\Delta E.R\rangle$ = aire comprise entre $A'_1A'_2A''_2C_3$ et $A'_1A''_1C_3$

Le niveau $^2\pi_g(4d\pi_g)$ tend au-delà de C_3 vers $H_e^+(1s) + H_e(1s3p)3^1P$ sans rencontrer d'autres niveaux $^2\pi_g$ donc 3^1P doit présenter la totalité de l'oscillation créée en C_3.

Par contre, le niveau $^2\pi_g(5g\pi_g)$ croise à R=21,6ua l'état $^2\pi_g(3p\pi_u)$ (point C_4 de la figure) qui pour ainsi dire n'est pas peuplé avant C_4. Donc aucun phénomène d'interférence supplémentaire n'est à craindre: le croisement C_4 peut seulement répartir entre les deux canaux l'amplitude arrivant sur le chemin C_3-C_4. Au-delà de C_4, les courbes de potentiel présentent encore des "croisements" mais dus seulement à des différences de polarisabilités des niveaux atomiques $3^{1,3}D$, 3^3P ($\Delta F_{ij} \neq 0$). Donc, au-delà de C_4, les chemins suivis sont adiabatiques. Il en résulte que le niveau 3^3P ne présentera pas de taux de polarisation oscillant. (Les taux de polarisation de niveaux triplets, ou D, ont des expressions plus complexes en fonction des SET $\sigma_o,\sigma_1,\sigma_2$ que la relation $\Pi = \frac{\sigma_o-\sigma_1}{\sigma_o+\sigma_1}$ valable pour le niveau 3^1P: cf Percival-Seaton).

Le niveau 3^1P est donc privilégié en ce qui concerne le peuplement par un état $^2\pi_g$ comme l'était le niveau 3^3S pour un peuplement par un état $^2\Sigma_g^+$ et a un moindre degré les niveaux 3^1D, 3^3D sont aussi privilégiés par rapport à 3^3P. Ceci peut expliquer le comportement spécial de la SET du niveau 3^1P: Après un seuil net suivi d'une croissance verticale (entre 60 et 100eV Lab), caractère que l'on peut attribuer au peuplement par états $^2\Sigma_g^+$, la SET continue à croître avec l'énergie: la décroissance du peuplement par couplage $^2\Sigma_g^F$ - $^2\Sigma_g^+$ radial (que l'on peut voir dans les SET de $3^1S,3^3S,3^3P$) est compensée par le peuplement par couplage $^2\Sigma_g^+$ - $^2\pi_g$. Dans le même temps, 3^1D et 3^3D n'atteignent leur maximum que vers 250eV alors que 3^3P, après un maximum net à 74eV, décroît jusqu'à 500eV. La croissance de la SET de 3^3P à partir de 1000eV est dûe à un autre processus, caractéristique des hautes énergies: le peuplement direct à l'atome uni de $^2\pi_g(3p\pi_u)$.

Remarque: le terme oscillant de la SET des niveaux $3^{1,3}S$ est de la forme (chapitre II) $-(1-2P_2)\cos\Phi$ ce qui laissait présager une annulation de l'oscillation pour $P_2 = 1/2$. En fait, le facteur $-(1-2P_2)$ se décompose en P_2 (chemin $IA'_1A'_2B_oA_2$) (cf figure II 18) et P_2-1 (chemin $IA'_1A'_2B_2A_2$). A cause du couplage rotationnel au voisinage de B_2, la composante suivant le chemin passant par B_2 a une amplitude différente de P_2-1 (comme d'ailleurs l'amplitude suivant le chemin passant par B_o a une amplitude différente de P_2: il y a des pertes sur tous les canaux monoexcités croisant $^2\Sigma_g^F$ entre A'_2 et B_o). Le facteur $(1-2P_2)$ est donc tout à fait illusoire et aucun conclusion ne doit être tirée de sa présence.

Par contre ces couplages rotationnels ne peuvent qu'accélérer la décroissance de la SET moyenne des niveaux $^{1,3}S$ quand l'énergie augmente, par rapport à la décroissance prévue quand on considère seulement des états $^2\Sigma_g^+$.

Cas des niveaux $n_S = 4$

La discussion faite pour les niveaux $n_S = 3$ se transpose aisément aux niveaux $n_S = 4$. Trois niveaux $^2\Pi_g$ sont peuplés au voisinage de R = O, après une transition $^2\Sigma_g^F \longrightarrow {}^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g^2 n1\sigma_g)$: $^2\Pi_g(5d\pi_g)$, $^2\Pi_g(6g\pi_g)$, $^2\Pi_g(7i\pi_g)$.

$^2\Pi_g(5d\pi_g)$ et $^2\Pi_g(6g\pi_g)$ se croisent pour $R_c = 18{,}5$ ua
$^2\Pi_g(6g\pi_g)$ et $^2\Pi_g(7i\pi_g)$ se croisent pour $R_c = 40$ ua

Ces deux croisements obéissent à la règle de changement minimum du nombre de noeuds. Le croisement à $R_c = 18{,}5$ua sera responsable d'une oscillation lente ($\langle \Delta E.R \rangle$ petit) que l'on doit pouvoir observer en mesurant la polarisation du rayonnement émis par $H_e(4^1P)$ car l'état $^2\pi_g(5d\pi_g)$ n'est plus perturbé au-delà de 18ua. La polarisation des niveaux $^{1,3}D, ^{1,3}F$ peut avoir une structure plus compliquée à cause, entre autres, de l'influence des canaux $^2\Delta_g$:

$$4d\delta_g \longrightarrow (\delta_g 4d)\ H_e(4^1D), \qquad 5g\delta_g \longrightarrow (\delta_g 4f)\ H_e(4^1F)$$

NB: Pour $n_S = 3$ comme pour $n_S = 4$, on peut considérer les processus d'excitation directe et avec échange comme égaux puisque les seuls états moléculaires considérés sont de symétrie g, états qui donnent à parts égales: $H_e^+ + \overline{He_A}(1^1S) \longrightarrow H_e^+ + \overline{He_A^*}$ ou $H_{e_B}^* + \overline{H_e^+}$

Cas des niveaux $n_S = 2$

Ce cas diffère des précédents par deux aspects:
. Les niveaux de symétrie "u" aussi bien que "g" interviennent.
. Un seul niveau monoexcité $^2\Pi_g$ intervient, à savoir $(1s\sigma^2_g)3d\pi_g$ et donc aucune structure de la polarisation dûe à un couplage d'états Π_g à grande distance n'est à attendre.

Par contre, le peuplement simultané d'états "g" et "u", dégénérés à l'infini, peut entraîner des oscillations de la SED d'excitation directe ou d'excitation avec échange, non par couplage externe, mais par simple superposition à l'infini des amplitudes "g" et "u", analogues aux oscillations observées dans la SED élastique et dans la SED d'échange de charge résonnant: $\frac{\Psi_g \pm \Psi_u}{\sqrt{2}} \rightleftharpoons \Psi_{A,B}$

La figure III(12) présente le schéma des courbes de potentiel nécessaires pour cette discussion. A basse énergie, 2^1P est peuplé par la suite de transitions $^2\Sigma_g^F - {}^2\Sigma_g^+(1s^2 3d\sigma_g) - {}^2\pi_g(1s^2 3d\pi_g)$. Le croisement $^2\pi_g(^1\Sigma_g 3d\pi_g) - {}^2\Pi_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u^g)$, très diabatique, n'affecte pas ce peuplement excepté au voisinage du seuil.

Puis les états initiaux $^2\Sigma_g^F$, $^2\Sigma_u^F$ peuplent directement en R=O les états $^2\Pi_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$ et $^2\Pi_u(1s\sigma_g^2 2p\pi_u)$ par la transition $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$. (Dans le système $H^+ + H$, l'excitation du niveau n=2 apparaît à quelques centaines d'électron-volts et résulte du couplage $\{H^+ + H(1s)\}(2p\sigma_u) \longrightarrow \{H^+ + H(2p)\}(2p\pi_u)$). L'état $^2\Pi_u(1s\sigma_g\ 2p\sigma_u 3d\pi_g)$ n'est, lui, jamais peuplé au voisinage de R=O. Par contre, il a un croisement très lent ($\Delta F \neq 0$) vers 12,9ua avec $^2\Pi_u(^1\Sigma_g^+ 2p\pi_u)$ et donc ce croisement est traversé de façon adiabatique. L'amplitude $^2\Pi_u$ créée en R=O est donc déviée vers $H_e(2^3P)$ où elle se superpose avec l'amplitude $^2\Pi_g(^3\Sigma_u . 2p\pi_u)$ ce qui donne naissance à une oscillation de la SED d'excitation directe de $H_e(2^3P)$ et, avec opposition de phase, à une oscillation de la SED d'excitation avec échange, oscillations en fonction de $\tau = E.\Theta$ et E fixé.

Barat et al. ont montré que cette oscillation avait la même période que celle enregistrée sur les canaux élastiques; ceci s'explique par le fait que la période d'oscillation est déterminée par:

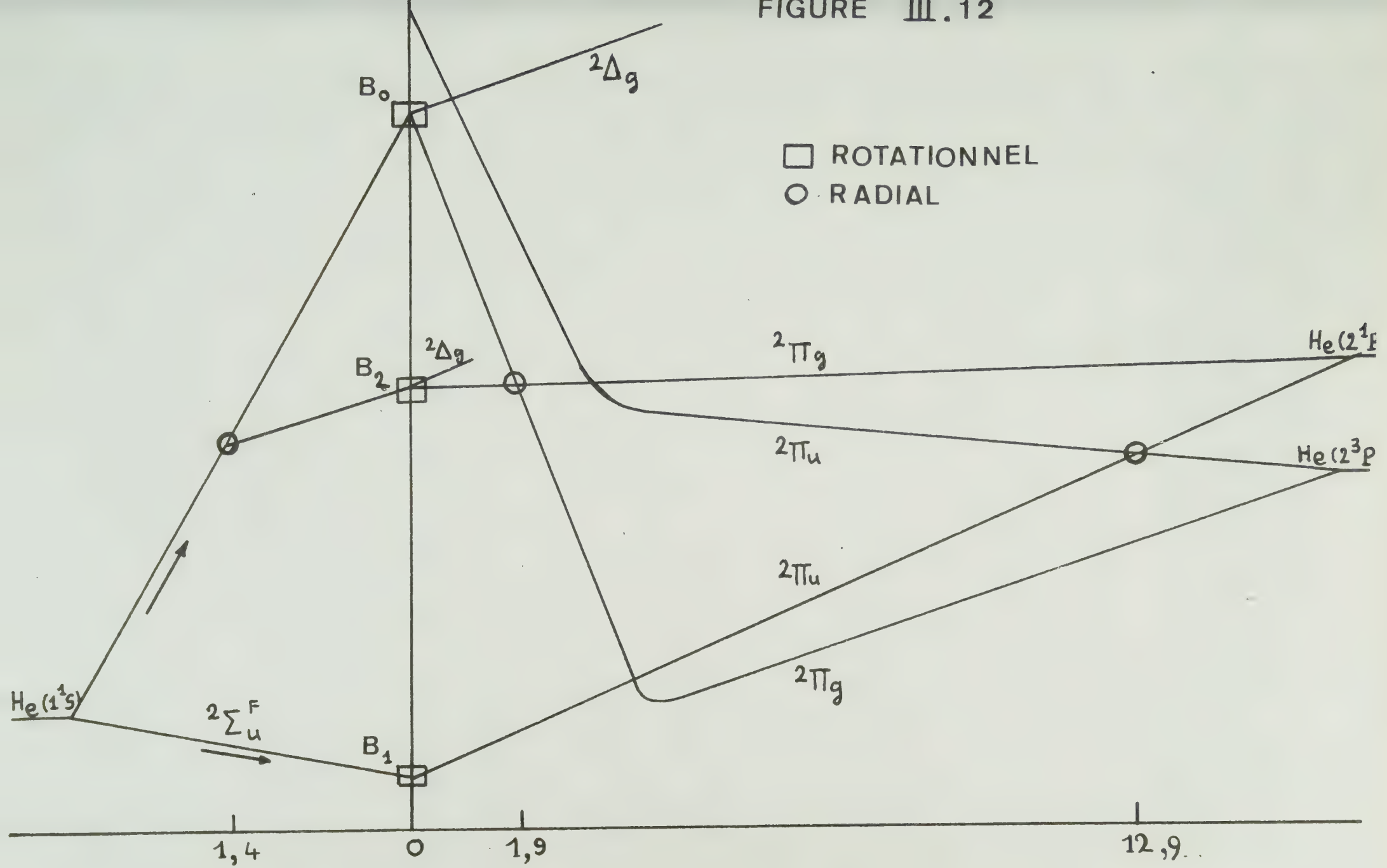
$$\int_\infty^{R_{min}} \left(U_{2\Sigma_g^+}(R) - U_{2\Sigma_u^+}(R)\right) dR + \int_{R_{min}}^\infty \left(U_{2\pi_g}(R) - U_{2\pi_u}(R)\right) dR \qquad \text{pour l'excitation}$$

$$\int_\infty^{R_{min}} \left(U_{2\Sigma_g^+}(R) - U_{2\Sigma_u^+}(R)\right) dR + \int_{R_{min}}^\infty U_{2\Sigma_g^+}(R) - U_{2\Sigma_u^+}(R)\ dR \qquad \text{pour la voie élastique}$$

et que la différence des potentiels est essentiellement celle des coeurs $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$.

A plus haute énergie, le peuplement de 2^1P par $^2\Sigma_g^F \rightarrow {}^2\Sigma_g^+(3d\sigma_g) \rightarrow {}^2\Pi_g$ décroît mais le croisement à 12,9ua cesse d'avoir un comportement adiabatique et l'amplitude $^2\pi_u$ créée en B_1 peuple 2^1P. Comme aux mêmes énergies, une

FIGURE III.12



partie de l'amplitude $^2\pi_g$ créée en B_o est perdue, par une deuxième transition $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$, au profit d'un état $^2\Delta_g$: $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u) \longrightarrow (1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$, l'oscillation en SED sur le niveau 2^3P s'atténue. Parallèlement, la SET de $H_e(2^3P)$ doit décroître alors que celle de 2^1P, qui est alimentée de façon de plus en plus importante par l'état $^2\pi_u$ peuplé en B_1 doit continuer à croître. Ceci est visible sur les courbes expérimentales de Dvorestski-Novick: la SET de 2^3P passe par un maximum vers 900eV et décroît lentement jusqu'à 5KeV alors que la SET 2^1P est régulièrement croissante.

§VI. DIVERS PROCESSUS POSSIBLES QUAND L'ATOME D'HELIUM EST INITIALEMENT DANS UN ETAT METASTABLE ; COLLISIONS $H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^{1,3}S$.

L'état initial $H_e^+(1s) + H_e(2^3S)$ donne naissance à quatres états moléculaires :

$$^2\Sigma_g^m \ , \ ^2\Sigma_u^m \ , \ ^4\Sigma_g^m \ , \ ^4\Sigma_u^m$$

et à l'état initial $H_e^+(1s) + H_e(2^1S)$ correspondent deux états moléculaires :

$$^2\Sigma_g \quad \text{et} \quad ^2\Sigma_u \ .$$

Comme il n'y a aucune relation de phase entre les ondes associées à $H_e(2^1S)$ d'une part et à $H_e(2^3S)$ d'autre part , on se bornera au cas où l'état initial est formé à partir d'un atome d'hélium dans un état métastable triplet 2^3S .

Considérons d'abord les processus de collision élastiques ou résonnants.

Les deux états quadruplets dégénérés à l'infini tendent tous deux vers des états diexcités de l'atome-uni B_e^+; les courbes de potentiel associées à ces états restent donc voisines l'une de l'autre quelquesoit R et l'échange de charge lié aux quadruplets sera très faible (Annexe A. relation (18).) . Notons que le potentiel $^4\Sigma_u^m$ de diffusion élastique n'est pas défini de facon univoque(les potentiels quadruplets issus de 2^3S et 2^3P sont analogues aux potentiels doublets issus des mêmes états et tracés sur la figure B.12 , le croisement A_3 étant traversé adiabatiquement) à cause de la présence du croisement A_1 qui est celui des deux O.M $2s\sigma_g$ et $3d\sigma_g$ dont les nombres de surfaces nodales diffèrent de 1 et qui est donc traversé adiabatiquement à basse énergie. Par suite , tant que A_1 est évité , on tend vers l'état 1s2p2s de B_e^+ mais quand l'énergie est suffisante pour que A_1 soit traversé diabatiquement , on tend vers l'état $B_e^+(1s2p3d\sigma_g)$. Outre l'influence de ce changement du potentiel de diffusion élastique $^4\Sigma_u$ selon l'énergie de collision sur les S.E élastiques , le croisement A_1 est responsable de deux modes de peuplement du niveau $H_e^+(1s) + H_e(2^3P)$. Le premier mode correspond à la seule transition $^4\Sigma_u(2^3S)$-$^4\Sigma_u(2^3P)$, soit à l'aller soit au retour , et conduit au sous-niveau magnétique M_L=O de 2^3P . Le deuxième mode est lié au couplage rotationnel au voisinage de R= O : $1s2p3d\sigma_g \longrightarrow 1s2p3d\pi_g$ et l'état $^4\Pi_u$ se dissocie vers $H_e^+(1s) + H_e(2^3P)$; il en résulte que la raie de désexcitation du niveau $H_e(2^3P)$ sera polarisée . Cette polarisation sera caractéristique de l'influence du croisement A_1 car on va voir que les états $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$ qui peuvent être peuplés à partir de $^2\Sigma_u^m$ et $^2\Sigma_g^m$ conduisent essentiellement au niveau 2^1P .

L'état $^2\Sigma^m$ (figure B.11) tend vers un état monoexcité de l'atome-uni qui est soit B_e^+ ($1s^g 2s$) si A_1 est traversé adiabatiquement , soit $B_e^+(1s^2 3d\sigma_g)$ quand l'énergie de collision est devenue suffisante pour que A_1 soit traversé diabatiquement . L'état $^2\Sigma_u^m$ (figure B.12) tend vers un état diexcité de l'atome-uni qui est soit $B_e^+(1s2p2s)$ à basse énergie, soit $B_e^+(1s2p3d\sigma_g)$ quand A_1 devient diabatique . Il en résulte en premier lieu que l'échange de charge associé aux états doublets est important puisque les niveaux $^2\Sigma_g^m$ et $^2\Sigma_u^m$ sont très séparés en R = O (comme le sont $^2\Sigma_g^F$ et $^2\Sigma_u^F$ qui interviennent dans les collisions résonnantes $H_e^+(1s) + H_e(1s^2)$).

Dans la gamme d'énergie où les probabilités de transition aux croisements A_1 sont différentes de zéro ou un , on devrait observer en S.E.D élastique ou en S.E.D d'échange de charge résonnant plusieurs systèmes d'oscillations superposés . Dans la même gamme d'énergie , le niveau 2^1S est excité et toujours par l'intermédiaire des croisements A_1 ; sa S.E.D devrait donc présenter les oscillations L.Z.S relatives aux états g d'une part et aux états u d'autre part ainsi que des oscillations d'échange de charge inélastique .

Par ailleurs , lorsque les croisements A_1 sont traversés diabatiquement , l'état $^2\Sigma_u^m$ devient l'état $B_e^+(1s2p3d\sigma_g)$ au voisinage de l'atome-uni et il peuple par couplage rotationnel l'état $B_e^+(1s2p3d\pi_g)$ qui se dissocie vers l'un des états 2^1P ou 2^3P associés à $H_e^+(1s) + H_e(1s2p)$; cet état $^2\Pi_u$ croise à grande distance internucléaire l'état $^2\Pi_u$ $(1s^2 2p\pi_u)$ (R_c= 12,9 u.a et la différence des pentes est très faible). Ce croisement étant traversé adiabatiquement , seul l'état 2^1P est peuplé à partir de $^2\Sigma_u^m$. Dans le même temps , l'état $^2\Sigma_g^m$ tend vers l'état $B_e^+(1s^2 3d\sigma_g)$ qui

est couplé par la rotation nucléaire à l'état $B_e^+(1s^2 3d\pi_g)$. Cet état $^2\Pi_g$ se dissocie vers $H_e^+(1s) + H_e(2^1P)$ sans être perturbé si ce n'est par l'état $^2\Pi_g$ se dissociant vers $H_e(2^3P)$; mais ces deux niveaux se croisent à courte distance internucléaire (R_c= 1,9 u.a) avec une très forte différence de pentes et les états diffèrent par deux O.M ; par suite ce croisement est traversé diabatiquement et l'état $^2\Pi_g(1s^2 3d\pi_g)$ peuple bien $H_e(2^1P)$.

On obtient donc finalement un peuplement de l'état $H_e(2^1P, M_L=\pm1)$ soit par la voie de sortie $^2\Pi_g$ soit par la voie de sortie $^2\Pi_u$ et par suite , les deux S.E.D d'excitation , directe et avec échange de charge , de $H_e(2^1P)$ doivent osciller en fonction de $\tau = E\theta$. Cet échange de charge inélastique est analogue à celui de Barat et al. (1973) pour la collision $H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^3P$ (cf page 77); ici , les deux couplages rotationnels $^2\Sigma_g^F \rightarrow {}^2\Pi_g$ $(2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u)$ et $^2\Sigma_u^F \rightarrow {}^2\Pi_u$ (également dus au couplage $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$) sont remplacés par les deux couplages rotationnels :

$^2\Sigma_u^m \rightarrow {}^2\Pi_u$ et $^2\Sigma_g^m \rightarrow {}^2\Pi_g$, tous deux dus au couplage $3d\sigma_g \rightarrow 3d\pi_g$, c'est à dire de deux O.M qui restent quasi-dégénérées jusqu'à des valeurs de R grandes par rapport à celles où $2p\sigma_u$ et $2p\pi_u$ le sont .

Des deux états $^2\Pi_g$ et $^2\Pi_u$ peuplés dans l'expérience de M.Barat , seul le premier peut être réexcité à la suite d'une nouvelle transition $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$:

$$^2\Pi_g(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u) \longrightarrow {}^2\Delta_g(1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$$

ce qui conduit à un état final des atomes séparés où deux des trois électrons sont excités (cf.page B.27). Les possibilités de réexcitation sont plus nombreuses à partir des états $^2\Pi_u(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3d\pi_g)$ et $^2\Pi_g(1s\sigma_g^2 3d\pi_g)$:

L'état $^2\Pi_u$ peut d'abord être réexcité vers l'état $^2\Delta_u$ $(1s\sigma_g 2p\pi_u 3d\pi_g)$ à la suite de la transition $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$ et cet état se dissocie vers des états des atomes séparés où deux électrons sont excités comme l'état $^2\Delta_g$ de l'expérience de M.Barat. Mais un processus plus original est du aux transitions suivantes :

$$^2\Pi_g(1s\sigma_g^2 3d\pi_g) \longrightarrow {}^2\Delta_g(1s\sigma_g^2 3d\delta_g)$$
$$^2\Pi_u(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3d\pi_g) \longrightarrow {}^2\Delta_u(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3d\delta_g)$$

toutes deux dues au couplage entre les O.M $3d\pi_g$ et $3d\delta_g$. Les deux états $^2\Delta_g$ et $^2\Delta_u$ se dissocient vers les états monoexcités des atomes séparés :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s3d)3^{1,3}D$$

Il en résulte que les S.E.D d'excitation directe et d'excitation avec échange de charge devraient être oscillantes en fonction de $\tau = E\theta$ et en opposition de phase. Il n'existe pas à notre connaissance d'expériences ayant mis en évidence ce type de couplage rotationnel $(3d)\sigma_g \rightarrow \pi_g \rightarrow \delta_g$ au voisinage de l'atome-uni.

DESEXCITATION SUPERELASTIQUE .

La désexcitation superélastique est le processus :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^3S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s^2)1^1S \quad .$$

Comme aucun état excité de symétrie $^2\Sigma_u$, et en particulier l'état initial $^2\Sigma_u^m$, ne croise l'état $^2\Sigma_u^F(1s^2 2p\sigma_u)$, la désexcitation superélastique ne peut se faire qu'à partir de l'état initial $^2\Sigma_g^m$.

A basse énergie, lorsque le croisement A_1 est traversé adiabatiquement, l'état $^2\Sigma_g^m$ est corrélé à $B_e^+(1s^2 2s)$ et est représenté par la courbe "2^1S" de la figure B.9; celle ci croise l'état $^2\Sigma_g^F(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ pour R_c= 1,41 u.a . L'influence de ce croisement sur les S.E.D d'excitation du niveau $H_e(2^3S)$ à partir du fondamental a été étudiée par R.E Olson à basse énergie (27,5 à 50 eV = $E_{c.m}$) . Puisque la transition $^2\Sigma_g^m \rightarrow {}^2\Sigma_g^F$ peut avoir lieu soit lors du rapprochement , soit lors de la séparation des atomes , on observera dans la S.E.D de désexcitation superélastique les oscillations L.Z.S relatives au croisement R_c = 1,41 u.a .

A une énergie suffisante pour que le croisement A_1 soit traversé diabatiquement, l'état $^2\Sigma_g^m$ est corrélé à $B_e^+(1s^2 3d)$ (courbe "2^1P" de la figure B.9) et la S.E.D de désexcitation superélastique devrait présenter les oscillations L.Z.S relatives au croisement des courbes "2^1P" et $^2\Sigma_g^F$.

OSCILLATIONS DES S.E.T DE REEXCITATION

D'après ce qui précède, quelquesoit la facon dont le croisement A_1 est traversé, l'état initial $^2\Sigma_g^m$ est corrélé à l'état fondamental de B_e^+ ou au deuxième état monoexcité de parité +1 de B_e^+ ; il ne peut donc pas directement peupler l'ensemble des états excités $^2\Sigma_g$ qui sont responsables des oscillations en S.E.T observées par Dvoretski et Novick . En toute rigeur, la transition au croisement $^2\Sigma_g^m \rightarrow {}^2\Sigma_g^F$ peut se faire lors du rapprochement des atomes et la partie de l'onde qui a subi cette transition peut remonter le long de $^2\Sigma_g^F$ et ainsi conduire aux mêmes processus que ceux étudiés par Dvoretski et Novick; mais la faible probabilité de transition $^2\Sigma_g^m \rightarrow {}^2\Sigma_g^F$ rendra ces processus difficilement observables .

Les conditions d'obtention d'oscillations en S.E.T sont mieux remplies quand on considère la composante $^2\Sigma_u^m$ de l'état initial . En effet (figure B.12) , l'état $^2\Sigma_u^m$ est corrélé à un état diexcité de l'atome-uni B_e^+ quelquesoit la facon dont le croisement A_1 est traversé et il croise donc tous les états de symétries $^2\Sigma_u$ corrélés à des états monoexcités de B_e^+ . L'état $^2\Sigma_u^m$ joue en quelque sorte le rôle tenu par l'état $^2\Sigma_g^F$ dans les expériences de Dvoretski et Novick . En particulier il peut peupler de facon cohérente les trois états :

$^2\Sigma_u(4p\sigma_u)$, $^2\Sigma_u(5f\sigma_u)$, $^2\Sigma_u(6h\sigma_u)$

se dissociant tous trois vers $H_e^+(1s) + H_e(1s,n_s=3)$. Les états $^2\Sigma_u(5f\sigma_u)$ et $^2\Sigma_u(6h\sigma_u)$, dont les nombres de surfaces nodales diffèrent d'une unité , se croisent alors à grande distance internucléaire (R_c= 28 u.a , $\Delta F(R_c) = 1{,}5.10^{-3}$u.a). Le mélange des amplitudes arrivant à ce croisement entraînera des oscillations dans les S.E.T de réexcitation des niveaux $H_e(1s3p)$ et $H_e(1s3d)$ alors que dans les expériences de Dvoretski et Novick , ce sont les niveaux 3^3S et 3^1S qui oscillent en opposition de phase .

En supposant que les éléments matriciels V_{12} qui couplent les états $^2\Sigma_u$ aux croisements externes sont du même ordre de grandeur que ceux qui couplent les états $^2\Sigma_g$, la gamme des énergies de collision où le mélange des amplitudes aux croisements externesest efficace dépend des différences de pentes en ces croisements. En général les différences de pentes entre niveaux "u" sont plus faibles que celles entre niveaux "g". L'amplitude de modulation des oscillations en S.E.T dues aux niveaux "u" sera donc maximum à des énergies de collision supérieures à celles où les S.E.T de Dvoretski et Novick oscillent .

Enfin , notons que l'état initial $^4\Sigma_g^m(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u)$ croise à très courte distance internucléaire l'ensemble des états $^4\Sigma_g(1s\sigma_g 2s\sigma_g nl\sigma_g)$.

Néanmoins ,le premier croisement de la série doit être assez adiabatique car les énergies des configurations $B_e^+(1s2p3p)$ et $B_e^+(1s2s3s)$ doivent être peu différentes (les niveaux $B_e(1s^2 2s3s$ et $B_e(1s^2 2p3p)$ sont séparés de moins de 8 eV.). Si une bonne partie de l'amplitude initialement sur $^4\Sigma_g^m$ était transférée au premier $^4\Sigma_g$ rencontré ($1s\sigma_g 2s\sigma_g 3s\sigma_g$), celui ci , en se dissociant vers des états diexcités à l'infini , pourrait croiser et peupler l'ensemble des états $^4\Sigma_g$ du type

$$1s\sigma_g 2p\sigma_u nl\sigma_u$$

qui se dissocient vers les états monoexcités triplets à l'infini .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III .

S.H Dworetsky, R.Novick, W.Smith, N.Tolk.	Phys.Rev.Lett	18	939	(1967)
S.H Dworetsky, R.Novick .	Phys.Rev.Lett	23	1484	(1969)
F.J De Heer, L.Wolterbeek-Muller,Geballe.	Physica	31	1745	(1965)
J. Baudon	Communication personnelle			
V. Belyaev ,B.G Brezhnev , M. Erastov	J.E.T.P	27	924	(1968)
H. Rosenthal .	Phys.Rev.	A4	1030	(1971)
J.N Bardsley .	Phys.Rev.	A3	1317	(1971)
R.E Olson .	Phys.Rev.	A5	2094	(1972)
I.C Percival , M.J Seaton	Phil.Trans.	A251	113	(1958)
R.E Olson, R. Morgenstern, D.C Lorents , J.C Browne , Lenamon .	Phys.Rev			(1973)

– – – – –

C O N C L U S I O N .

En vue d'analyser les structures oscillantes des S.E.T d'excitation mesurées par Dvoretski et Novick et interprètées qualitativement par Rosenthal , il est nécessaire de connaître quelle que soit la distance internucléaire les niveaux d'énergie de la quasi-molécule formée par l'ion H_e^+ et l'atome H_e pendant le bref intervalle de temps que dure la collision ainsi que les interactions entre les états associés à ces niveaux .Aux basses énergies de collision (des seuils à quelques centaines d'électron-volts),ces interactions provoquent des transitions entre deux niveaux essentiellement au voisinage des croisements ou pseudo-croisements de ces derniers et ceci permet de remplacer un problème à N états couplés ($N \gg 2$ dès que l'état final étudié est voisin en énergie d'un grand nombre d'autres états excités) par une succession au cours du temps de problèmes à deux états. Néanmoins même après cette simplification , un simple diagramme de corrélation laisse prévoir que le nombre de croisements qui affecteront la courbe de potentiel diabatique associée à un état final donné est assez important et il devient nécessaire de trouver une règle simple permettant de déterminer lesquels de ces croisements ont une influence (probabilité de transition différente de zéro ou un) pour une énergie de collision donnée .Enfin , d'après les diagrammes de corrélation , les croisements lointains influents ont été interprètés comme ayant une origine liée au fait que l'orbitale atomique de n_s donné la plus perturbée par effet Stark à grande distance internucléaire devient l'O.M la plus promue à courte distance ; cependant cet effet provoque des croisements pour toutes les orbitales alors que les S.E.T mesurées montrent que ce sont principalement les états $n_s\,^{1,3}S$, de même orbitale $\sigma - sn_s$, dont les populations oscillent en fonction de l'énergie de collision et ceci semble exclure l'utilisation de diagrammesde corrélation pour décrire des processus mettant en jeu les couches électroniques externes .

Une nouvelle méthode de construction , simple et en accord avec les diagrammes de corrélation , des niveaux d'énergie des états excités de l'ion moléculaire H_{e2}^+ qui se dissocient vers $H_e^+(1s) + H_e(1snl)^{1,3}L$ est proposée ; l'ion est représenté par un coeur $H_e^+(1s)+H_e^+(1s)$ dont les deux niveaux d'énergie moléculaire sont représentés adiabatiquement (ce sont de toute facon les plus bas de leur groupe de symétrie respectif $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ quel que soit R) auquel on adjoint un électron " externe" dont l'état est celui d'une O.M de l'électron de H_2^+ dont l'énergie est modifiée indépendamment de R de facon à retrouver à l'infini les niveaux d'énergie corrects du système ion-atome séparés . Les courbes de potentiel issues de ce modèle sont comparées aux calculs ab-initio effectués par Bardsley ou Rosenthal soit aux très courtes distances internucléaires , soit à grande distance internucléaire pour les états $^2\Sigma_g^+$; la position des croisements et la forme générale des courbes sont en bon accord; les seuils expérimentaux d'excitation sont mieux reproduits par nos

courbes .Les aires comprises entre deux courbes de potentiel , depuis les croisements internes jusqu'au croisement externe , conduisent à des périodes d'oscillation des S.E.T qui sont en très bon accord avec les périodes expérimentales; pour expliquer l'existence de plusieurs systèmes d'oscillations dans la S.E.T du niveau $H_e(4^3S)$, il s'est révélé nécessaire de faire intervenir deux croisements externes qui ont été sélectionnés parmi la multitude de croisements possibles en utilisant la règle simple suivante : quand l'énergie de collision augmente , le temps de passage au voisinage d'un croisement décroît ; or une transition (changement de la courbe diabatique suivie) correspond à une modification de la forme du nuage électronique , modification d'autant plus longue que la forme des nuages , initial et final ,est différente . Les croisements qui restent le plus longtemps aptes à mélanger les amplitudes quand l'énergie de collision augmente sont donc ceux de deux niveaux ayant les nuages électroniques lès plus voisins possibles , ou en termes d'O.M ceux de deux niveaux ayant des O.M de l'électron externe qui diffèrent par une variation minimale dunombre de chaque type de surface nodale .

Un défaut du modèle est d'introduire à très grande distance internucléaire , au delà des croisements externes responsables des oscillations en S.E.T , un certain nombre de croisements avec de très faibles différences de pentes dont l'origine est la suivante : à ces distances , les niveaux sont plutôt les niveaux de l'atome perturbé par l'ion et les effets moléculaires sont très faibles ; ces niveaux atomiques perturbés peuvent être représentés par des développements multipolaires de la forme $U(R) = U(\infty) - \sum_n {}^{A_n}/_{R^n}$. qui commencent par un terme n=2 dans le cas du système $H^+ + H(n_s)$ et par un terme n=4 (état atomique S) ou n = 3 (état atomique P, D ...) dans le cas du système $H_e^+ + H_e$; utilisant les O.M de H_2^+ pour représenter l'électron externe de H_{e2}^+ , il faudrait éliminer le terme ${}^{A_2}/_{R^2}$ qui n'existe pas pour H_{e2}^+ et qui est responsable des croisements très lointains . Ce défaut est lié au fait que les O.M de H_2^+ tendent quand $R \to \infty$, non vers des orbitales atomiques caractérisées par les nombre quantiques (n_s , l_s , m) mais vers des combinaisons linéaires de ces dernières caractérisées par les nombres quantiques paraboliques (n_η , n_ξ , m) .

La construction des états ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Pi_u$ donne quelques indications sur les polarisations attendues pour les raies optiques émises à partir des niveaux P , D de l'hélium ; en particulier , une expérience en cours de réalisation dans notre Laboratoire (collisions $H_e^+ + H_e(2^{1,3}S)$) permettra l'étude directe du couplage rotationnel entre deux niveaux dégénérés en R = 0 : $3d\sigma_g$ et $3d\pi_g$.

Nous pensons étendre le modèle au système asymétrique $H_e^+ + N_e$ dont l'étude des S.E.T d'excitation sera prochainement entreprise dans notre Laboratoire ; pour ce système , le coeur $H_e^+ + N_e^+(^2P)$ des états monoexcités à l'infini donne naissance à quatre états moléculaires : ${}^{1,3}\Pi$, ${}^{1,3}\Sigma$; uncalcul ab-initio des énergies associées à ces états est nécessaire ; l'électron externe ne sera plus caractérisé par une symétrie u ou g comme l'électron de H_2^+ mais les deux ions formant le coeur a-

yant des charges égales , il est probable que les O.M de cet électron externe seront dotées d'une quasi-parité jusqu'à d'assez grandes distances internucléaires. L'analogie entre les niveaux d'énergie de H_{e2}^{+} (donc de H_2^+) et ceux de $(H_e N_e)^+$ est sans doute à l'origine du fait que les oscillations de la S.E.T d'excitation du niveau $H_e(4\,^3S)$ à la suite des collisions $H_e^+ + H_e$ d'une part et $H_e^+ + N_e$ d'autre part présentent la même particularité : une brutale diminution de la période des oscillations quand l'énergie de collision augmente .

ANNEXE A.

A.I. EXPRESSIONS DU HAMILTONIEN DANS LE SYSTEME DU CENTRE DE MASSE .

Soit un complexe moléculaire diatomique constitué de deux noyaux A et B de masse M_A et M_B et de n électrons de masse m . Soit Oxyz un trièdre de référence fixe dans le laboratoire ; on pose (figure A.1) : $\overrightarrow{OA} = \overrightarrow{R_A^\circ}$, $\overrightarrow{OB} = \overrightarrow{R_B^\circ}$, $\overrightarrow{Oe_i} = \overrightarrow{r_i^\circ}$.

Le hamiltonien du système s'écrit : $H_{Lab} = T_{Lab} + V$ où :

$$T_{Lab} = -\frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{\nabla^2_{R_A^\circ}}{M_A} + \frac{\nabla^2_{R_B^\circ}}{M_B} + \sum_{i=1}^{n}\frac{\nabla^2_{r_i^\circ}}{m}\right]$$

(1)

$$V = \sum_i \left\{\frac{-Z_A e^2}{|\overrightarrow{r_i^\circ} - \overrightarrow{R_A^\circ}|} - \frac{Z_B e^2}{|\overrightarrow{r_i^\circ} - \overrightarrow{R_B^\circ}|}\right\} + \sum_{i,j<i}\frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i^\circ} - \overrightarrow{r_j^\circ}|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\overrightarrow{R_B^\circ} - \overrightarrow{R_A^\circ}|} + \text{opérateurs dus aux interactions relativistes}$$

Pour une molécule légère (He_2^+) , les opérateurs dépendant des spins auront une influence négligeable et en pratique les spins n'interviendront que par l'intermédiaire du principe de Pauli.

On définit le centre de masse du système total (C.M): $\overrightarrow{R_{CM}^\circ} = \dfrac{M_A\overrightarrow{R_A^\circ} + M_B\overrightarrow{R_B^\circ} + m\sum_{i=1}^{n}\overrightarrow{r_i^\circ}}{M_T}$

le centre de masse nucléaire (C.M.N) : $\overrightarrow{R_N^\circ} = \dfrac{M_A\overrightarrow{R_A^\circ} + M_B\overrightarrow{R_B^\circ}}{M_A + M_B}$

Le potentiel V du système isolé (sans champ extérieur) est indépendant de la position du C.M donc l'énergie cinétique du C.M , doué de la masse totale $M_T = M_A + M_B + n.m$, est une constante. En nous plaçant dans un trièdre ayant le C.M pour origine, on pourra donc éliminer le mouvement du C.M dont le hamiltonien $-\frac{\hbar^2}{2M_T}\nabla^2_{R_{CM}^\circ}$ a pour fonction d'onde propre l'onde plane : $\text{Exp}\left(\frac{i M_T \overrightarrow{V_{CM}^\circ}\cdot\overrightarrow{R_{CM}^\circ}}{\hbar}\right)$. Ainsi on représente toutes les solutions états stationnaires de H_{Lab} par:

$$\Psi_{Lab} = \exp\left[\frac{i M_T \overrightarrow{V_{CM}^\circ}\cdot\overrightarrow{R_{CM}^\circ}}{\hbar}\right].\Psi \qquad \text{où} \quad H_{Lab} = -\frac{\hbar^2}{2M_T}\nabla^2_{R_{CM}^\circ} + H_{CM} \qquad (2)$$

avec $H_{CM} = T_{CM} + V$ de solution Ψ , H_{CM} et Ψ étant indépendant de $\overrightarrow{R_{CM}^\circ}$.

CALCUL DE T_{CM}

Par définition T_{CM} est l'énergie cinétique dans un trièdre où le C.M est au repos ($\overrightarrow{\nabla_{R_{CM}^\circ}} \equiv 0$). Pour calculer T_{CM}, $\overrightarrow{R_A^\circ}$, $\overrightarrow{R_B^\circ}$, $\overrightarrow{r_i^\circ}$ étant des variables indépendantes , il suffit de choisir un autre ensemble de variables indépendantes dont l'une sera $\overrightarrow{R_{CM}^\circ}$, d'écrire T_{Lab} avec ces nouvelles variables et d'annuler les termes contenant $\overrightarrow{\nabla_{R_{CM}^\circ}}$. Le choix des variables de"positions relatives" dépend du type de problème étudié et suivant ce choix , on a diverses expressions de T_{CM} .

Pour un problème moléculaire (ou pour un problème de collision quand les particules sont proches) le choix des variables qui s'impose est :

$\overrightarrow{R} = \overrightarrow{R_B^\circ} - \overrightarrow{R_A^\circ}$, $\overrightarrow{r_i} = \overrightarrow{r_i^\circ} - \overrightarrow{R_N^\circ}$ ou $\overrightarrow{r_{mi}} = \overrightarrow{r_i^\circ} - \overrightarrow{R_M^\circ}$, M étant le milieu de AB . (3)

Par contre pour une collision , longtemps avant et longtemps après la région d'interaction, les deux particules complexes sont bien séparées et il semble judicieux de repérer les électrons par rapport à leurs noyaux respectifs ($\overrightarrow{r_A}$ sur la figure) et d'introduire le mouvement relatif des centres de masse des deux particules ($\overrightarrow{R_B}$ Sur la figure pour un seul électron "appartenant"à A ; asymptotiquement, l'électron "appartient" à un noyau)

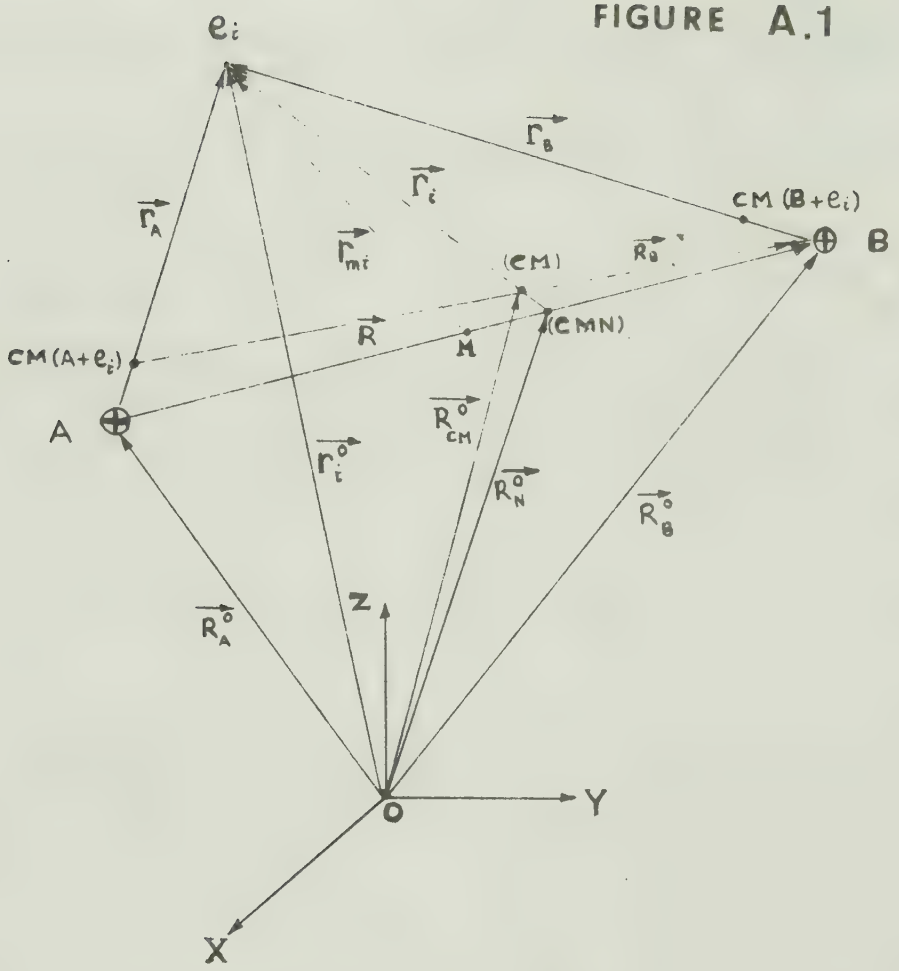
L'importance du choix des variables résulte du fait suivant: On sera amené à rechercher les solutions Ψ sous forme d'un développement sur une base complète de fonctions d'onde électroniques . L'action de T_{CM} sur l'une d'entre elles donnera un résultat différent selon l'expression de T_{CM}. Par contre l'action de T_{CM} sur l'ensemble des fonctions du développement donnera le même résultat quelquesoit T_{CM} ; malheureusement on ne peut résoudre un système d'équations différentielles couplées ennombre infini et on devra tronquer la base (approximation à deux états par exemple), d'où l'apparition de solutions différentes selon le choix des variables (et évidemment selon le choix des fonctions de base retenues) .

Expression de T_{CM} pour les variables "moléculaires" $\left\{\overrightarrow{R}\ ,\ \overrightarrow{r_i}\right\}$.

Dans les calculs qui suivent $\left(\partial R/\partial R_A^\circ\right)_X$ représente $\partial X/\partial X_A^\circ$ si $\overrightarrow{R}=(X,Y,Z)$, $\overrightarrow{R_A^\circ}=(X_A^\circ,\ldots$ $\overrightarrow{R_B}=(X_B,Y_B,Z_B)$, $\overrightarrow{r}=(x,y,z)$ ...

.../...

FIGURE A.1



Les divers systèmes de coordonnées utilisés dans le passage du système du Laboratoire au système du centre de masse .

$$\begin{cases} \vec{R} = \vec{R_B^\circ} - \vec{R_A^\circ} \\ \vec{r_i} = \vec{r_i^\circ} - \dfrac{M_A\vec{R_A^\circ} + M_B\vec{R_B^\circ}}{M_A+M_B} \\ \vec{R_{CM}^\circ} = \dfrac{M_A}{M_T}\vec{R_A^\circ} + \dfrac{M_B}{M_T}\vec{R_B^\circ} + \sum_{i=1}^{n}\dfrac{m}{M_T}\vec{r_i^\circ} \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} d\vec{R} = \left(\dfrac{\partial\vec{R}}{\partial\vec{R_A^\circ}}\right)d\vec{R_A^\circ} + \cdots \Rightarrow \dfrac{\partial R}{\partial R_A^\circ} = -1\,,\ \dfrac{\partial R}{\partial R_B^\circ} = +1\,,\ \dfrac{\partial R}{\partial r_i^\circ} = 0 \\ d\vec{r_i} = \left(\dfrac{\partial\vec{r_i}}{\partial\vec{R_A^\circ}}\right)d\vec{R_A^\circ} + \cdots \Rightarrow \dfrac{\partial r_i}{\partial R_A^\circ} = \dfrac{-M_A}{M_A+M_B}\,,\ \dfrac{\partial r_i}{\partial R_B^\circ} = \dfrac{-M_B}{M_A+M_B}\,,\ \dfrac{\partial r_i}{\partial r_i^\circ} = 1 \\ d\vec{R_{CM}} = \left(\dfrac{\partial\vec{R_{CM}}}{\partial\vec{R_A^\circ}}\right)d\vec{R_A^\circ} + \cdots \Rightarrow \dfrac{\partial R_{CM}^\circ}{\partial R_A^\circ} = \dfrac{M_A}{M_T}\,,\ \dfrac{\partial R_{CM}^\circ}{\partial R_B^\circ} = \dfrac{M_B}{M_T}\,,\ \dfrac{\partial R_{CM}^\circ}{\partial r_i^\circ} = \dfrac{m}{M_T} \end{cases}$$

On en déduit les dérivées partielles $\partial/\partial R_A^\circ, \cdots$ intervenant dans T_{lab} en fonction des dérivées partielles par rapport aux variables "moléculaires":

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_A^\circ}\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x\left(\frac{\partial R_{CM}^\circ}{\partial R_A^\circ}\right)_x + \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_x\left(\frac{\partial R}{\partial R_A^\circ}\right)_x + \sum_i\left(\frac{\partial}{\partial r_i}\right)_x\left(\frac{\partial r_i}{\partial R_A^\circ}\right)_x\,,\ \text{de même pour}\ \left(\frac{\partial}{\partial R_B^\circ}\right)_x, \left(\frac{\partial}{\partial r_i^\circ}\right)_x\,,\ \text{soit}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_A^\circ}\right)_x = \frac{M_A}{M_T}\left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x + (-1)\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_x + \sum_i\left(\frac{-M_A}{M_A+M_B}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r_i}\right)_x \quad \text{de même pour les coordonnées Y, Z .}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_B^\circ}\right)_x = \frac{M_B}{M_T}\left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x + 1\cdot\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_x + \sum_i\left(\frac{-M_B}{M_A+M_B}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r_i}\right)_x \quad " \quad " \quad " \quad "$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r_i^\circ}\right)_x = \frac{m}{M_T}\left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x + 1\cdot\left(\frac{\partial}{\partial r_i}\right)_x \quad " \quad " \quad " \quad "$$

Passant dans le système (C.M.), on annule $\partial/\partial R_{CM}^\circ$ et, tenant compte de ce que $\nabla_{R_A^\circ}^2 = \sum_x^z\left(\partial/\partial R_A^\circ\right)_x^2$ on a:

$$\nabla_{R_A^\circ}^2 = \nabla_R^2 + \sum_i \nabla_{r_i}^2\left(\frac{M_A}{M_A+M_B}\right)^2 + \sum_{i,j\neq i}\vec{\nabla}_{r_i}\cdot\vec{\nabla}_{r_j}\left(\frac{M_A}{M_A+M_B}\right)^2 + \frac{2M_A}{M_A+M_B}\sum_i\vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_i}$$

$$\nabla_{R_B^\circ}^2 = \nabla_R^2 + \sum_i \nabla_{r_i}^2\left(\frac{M_B}{M_A+M_B}\right)^2 + \sum_{i,j\neq i}\vec{\nabla}_{r_i}\cdot\vec{\nabla}_{r_j}\left(\frac{M_B}{M_A+M_B}\right)^2 - \frac{2M_B}{M_A+M_B}\sum_i\vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_i}$$

$$\nabla_{r_i^\circ}^2 = \nabla_{r_i}^2$$

On en déduit $T_{CM}(\vec{R},\vec{r_i})$ à l'aide de (1):

$$T_{CM}(\vec{R},\vec{r_i}) = -\left(\frac{1}{2M_A}+\frac{1}{2M_B}\right)\hbar^2\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2}\left(\sum_i\frac{\nabla_{r_i}^2}{m}+\sum_i\frac{\nabla_{r_i}^2}{M_A+M_B}\right) - \frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\sum_{i,j\neq i}\vec{\nabla}_{r_i}\cdot\vec{\nabla}_{r_j}$$

Soit $\mu_{AB} = \dfrac{M_AM_B}{M_A+M_B}$ la masse réduite des noyaux:

$$\boxed{T_{CM}(\vec{R},\vec{r_i}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M_A+M_B}\right)\sum_i\nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\sum_{i,j\neq i}\vec{\nabla}_{r_i}\cdot\vec{\nabla}_{r_j}} \quad (4)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique du mouvement relatif des noyaux (équivalent à celui d'une particule fictive de masse μ_{AB}).
Le deuxième terme est l'énergie cinétique de l'électron e_i relativement au C.M.N. doué de la masse M_A+M_B (masse réduite $\dfrac{m(M_A+M_B)}{m+M_A+M_B} \neq m$).
Le troisième terme est une énergie de corrélation entre électrons (mouvement de e_i par rapport à e_j).

Expression de T_{CM} pour les variables $\{\vec{R},\vec{r_{mi}}\}$ (collision de 2 isotopes différents).

On peut être amené à faire un tel choix quand $Z_A=Z_B$ mais $M_A\neq M_B$ (c'est le cas pour la collision $He_3^+ + He_4$). Alors le centre de charge nucléaire est le milieu de $\overline{AB}$ et il ne coïncide pas avec le CMN. Néanmoins, le centre de charge nucléaire est un centre de symétrie pour le potentiel créé par les noyaux et les fonctions d'ondes électroniques auront les propriétés de symétrie correspondantes, seulement si l'origine des coordonnées électroniques est prise au milieu de $\overline{AB}$.

On a: $\vec{r_{mi}} = \vec{r_i^\circ} - \dfrac{\vec{R_A^\circ}+\vec{R_B^\circ}}{2} \Rightarrow \left(\dfrac{\partial r_{mi}}{\partial R_A^\circ}\right)_x = -\dfrac{1}{2}\,,\ \left(\dfrac{\partial r_{mi}}{\partial R_B^\circ}\right)_x = -\dfrac{1}{2}\,,\ \left(\dfrac{\partial r_{mi}}{\partial r_i^\circ}\right)_x = +1$

d'où:

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_A^\circ}\right)_x = \frac{M_A}{M_T}\left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x + (-1)\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_x + \sum_i\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r_{mi}}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial R_B^\circ}\right)_x = \frac{M_B}{M_T}\left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x + (+1)\left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_x + \sum_i\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r_{mi}}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r_i^\circ}\right)_x = \frac{m}{M_T}\left(\frac{\partial}{\partial R_{CM}^\circ}\right)_x + (+1)\left(\frac{\partial}{\partial r_{mi}}\right)_x$$

.../...

Annulant les termes en $\partial/\partial R^{\circ}_{cm}$, on a:

$$\nabla^2_{R^{\circ}_A} = \nabla^2_R + \frac{1}{4}\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial r_{mi}}\right)^2 + \sum_{i\neq j}\frac{1}{4}\vec{\nabla}_{r_{mi}}\cdot\vec{\nabla}_{r_{mj}} + \sum_i \vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_{mi}}$$

$$\nabla^2_{R^{\circ}_B} = \nabla^2_R + \frac{1}{4}\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial r_{mi}}\right)^2 + \sum_{i\neq j}\frac{1}{4}\vec{\nabla}_{r_{mi}}\cdot\vec{\nabla}_{r_{mj}} - \sum_i \vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_{mi}}$$

$$\nabla^2_{r^{\circ}_i} = \nabla^2_{r_{mi}}$$

d'où $T_{CM}(\vec{R}, \vec{r}_{mi})$ à l'aide de (1):

$$T_{CM}(\vec{R}, \vec{r}_{mi}) = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}\nabla^2_R + \frac{1}{M_B}\nabla^2_R\right) - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{4M_A}+\frac{1}{4M_B}\right)\nabla^2_{r_{mi}} - \frac{\hbar^2}{2}\cdot\frac{1}{4}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\sum_{i\neq j}\vec{\nabla}_{r_{mi}}\cdot\vec{\nabla}_{r_{mj}}$$
$$- \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_i \vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_{mi}}$$

soit en introduisant la masse réduite $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A+M_B}$:

$$(5)\quad T_{CM}(\vec{R}, \vec{r}_{mi}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla^2_R - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{4\mu_{AB}}+\frac{1}{m}\right)\sum_i \nabla^2_{r_{mi}} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_i \vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_{mi}} - \frac{\hbar^2}{8\mu_{AB}}\sum_{i\neq j}\vec{\nabla}_{r_{mi}}\cdot\vec{\nabla}_{r_{mj}}$$

Notons que si $M_A = M_B = M$, (5) s'identifie à (4).

Expression de T_{CM} pour les variables "asymptotiques" $\{\vec{R}_B, \vec{r}_a\}$

On considère, pour simplifier, un seul électron "appartenant" à A: $\vec{Ae} = \vec{r}_a$, et le mouvement de l'atome (A + e) (de son centre de masse) par rapport à B: $\vec{R}_B$:

$$\vec{R}_B = \vec{R}^{\circ}_B - \frac{M_A\vec{R}^{\circ}_A + m\vec{r}^{\circ}_i}{M_A+m}$$

$$\vec{r}_A = \vec{r}^{\circ}_i - \vec{R}^{\circ}_A$$

On obtient à la suite d'un calcul analogue en tout point aux précédents:

$$T_{CM}(\vec{R}_B, \vec{r}_A) = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m+M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\nabla^2_{R_B} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{m}\right)\nabla^2_{r_a}$$

$$T_{CM}(\vec{R}_A, \vec{r}_B) = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m+M_B}+\frac{1}{M_A}\right)\nabla^2_{R_A} - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_B}+\frac{1}{m}\right)\nabla^2_{r_B} \qquad (6)$$

Expression de T_{CM} pour les variables $\{\vec{R}, \vec{r}_a\}$

On obtient pour un seul électron, "appartenant à A":

$$T_{CM}(\vec{R}, \vec{r}_a) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla^2_R - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M_A}\right)\nabla^2_{r_A} - \frac{\hbar^2}{M_A}\vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_A} \qquad (7)$$

ou la relation symétrique (A → B), si l'électron appartient à B.

En résumé, nous avons: $H_{Lab}\,\Psi_{Lab} = \{\text{valeur propre}\}\,\Psi_{Lab}$, soit:

$$\left[-\nabla^2_{R^{\circ}_{CM}}/2M_T + T_{CM} + V\right]\Psi_{Lab} = \{\text{valeur propre}\}\,\Psi_{Lab}$$

de solution $\Psi_{lab} = \exp\left[i M_T \vec{V}^{\circ}_{CM}\cdot\vec{R}^{\circ}_{CM}/\hbar\right]\Psi(\vec{r}_i, \vec{R})$ associée à: $\{\text{valeur propre}\} = \frac{1}{2}M_T V^{\circ 2}_{CM} + E$ où $\left[T_{CM} + V\right]\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = E\,\Psi(\vec{r}_i, \vec{R})$ (8). Le problème est de résoudre cette équation aux valeurs propres avec T_{CM} donné par (4) (ou (5),(6),(7),) et V par (1) que l'on peut réécrire en introduisant les coordonnées relatives $\vec{r}_{iA} = \vec{r}_i^{\circ} - \vec{R}^{\circ}_A$, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}^{\circ}_i - \vec{r}^{\circ}_j$, $|\vec{R}| = R = |\vec{R}^{\circ}_B - \vec{R}^{\circ}_A|$:

$$V = \sum_i -\left(\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \frac{Z_B e^2}{r_{iB}}\right) + \sum_{i,j<i}\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} + \text{interactions relativistes}$$

NB: Evaluons l'ordre de grandeur de l'opérateur $\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_i \vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_{mi}} = \hat{o}$

∇^2_R/μ_{AB} et $\nabla^2_{r_{mi}}/m$ sont comparables, donc $\nabla_{r_{mi}} \sim \nabla_R\left(\frac{m}{\mu_{AB}}\right)^{1/2}$. $\hat{o}$ s'écrit:

$$\hat{o} \sim \frac{\vec{\nabla}_R}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A+M_B}\right)\left(\frac{M_A+M_B}{M_A-M_B}\right)}\cdot\left(\frac{m}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}}\vec{\nabla}_R = \left(\frac{m}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{M_A-M_B}{M_A+M_B}\right)\cdot\frac{\nabla^2_R}{\mu_{AB}}$$

Pour une collision $He_3 + He_4$: $\begin{cases} M_A \simeq 4\,M_H\cdot m \\ M_B \simeq 3\,M_H\cdot m \end{cases}$ où $M_H \# 1830 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\vec{\nabla}_R\cdot\vec{\nabla}_{r_{mi}} \sim \frac{1}{400}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla^2_R\right)$

Cet opérateur est donc négligeable en première approximation.

A.II. RECHERCHE DES ETATS D'ORDRE "ZERO" LES PLUS APPROPRIES, SELON T_ν, POUR DEVELOPPER $\Psi(\vec{r_i}, \vec{R})$

Pour trouver les états stationnaires $\Psi(\vec{r_i}, \vec{R})$ du système A + B + ne (problème à n + 1 corps, n = 3 pour He_2^+), force sera d'utiliser des hypothèses simplificatrices en vue de résoudre le problème par des applications successives de la théorie des perturbations. Il faut donc en premier lieu définir une base d'"états non perturbés", solutions d'une partie de H_{CM}, développer $\Psi(\vec{r_i}, \vec{R})$ sur cette base et calculer les coefficients de ce développement dont les amplitudes dépendent de la perturbation. Le choix de l'Hamiltonien "non perturbé" H_o, dont les "états non perturbés" sont solutions propres, dépend essentiellement de l'ordre de grandeur des éléments matriciels de $T_\nu = \hbar^2/2\mu_{AB} \cdot \nabla_R^2$ (entre "états non perturbés"), opérateur directement lié à l'énergie de collision choisie par l'expérimentateur (T_ν lui-même peut faire partie de H_o). Autrement dit, T_ν jouera le rôle d'un opérateur de référence par rapport auquel les autres opérateurs de H_{CM} pourront être classés en "plus grand que T_ν" ou "plus petit que T_ν" (plus exactement ce sont les matrices de ces opérateurs que l'on compare pour un choix de la base donné).

1°. Domaine des hautes énergies : E > 20 KeV pour He_2^+.

Quand la collision est très rapide, on conçoit que les électrons n'ont pas le temps de modifier leur mouvement en fonction de la position relative des noyaux: la vitesse d'un électron étant inférieure ou de l'ordre de la vitesse nucléaire, des aller-retours répétés de A à B sont inconcevables (tout au moins pour les électrons des couches externes: ce qui est le cas des trois électrons de $H_e^{++} + H_e$). La distribution électronique reste ce qu'elle serait quand les atomes sont séparés; les électrons "appartiennent" à l'un des noyaux et si un électron s'échange entre A et B, il n'aura pas le temps de revenir à son atome d'origine: les électrons ne sont pas mis en commun. Le mouvement nucléaire restera peu différent de celui d'une particule libre à l'approximation zéro. Le Hamiltonien non perturbé sera:

$$H_o = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 + H_A \text{ (atome A isolé)} + H_B \text{ (atome B isolé)} \quad ;$$

si Ψ_{An}, Ψ_{Bm} sont les fonctions d'onde électroniques des atomes séparés A et B dans des états $|n\rangle$ et $|m\rangle$ et $\vec{K}_{mn}$ le vecteur d'onde nucléaire correspondant, on a:

$$H_o \Psi_{(nm)} = E \Psi_{(nm)} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \Psi_{(nm)} = \Psi_{An}(\vec{r}_{iA}) \Psi_{Bm}(\vec{r}_{jB}) \exp(i \vec{K}_{mn} \cdot \vec{R}) \\ E = E_{An} + E_{Bm} + \frac{\hbar^2 K_{mn}^2}{2\mu_{AB}} \end{cases}$$

Notons que dans H_o, les variables électroniques et nucléaires sont séparées. Pour plus de rigueur $\vec{R}$ devra être remplacé par $\vec{R}_A$ ou $\vec{R}_B$ décrivant les mouvements relatifs des CM de A et de B et T_{CM} aura une expression du type (6) ou (7).

Les transitions entre états Ψ_{nm} se feront sous l'action du potentiel U d'interaction des 2 atomes considéré comme une perturbation:

$$U = (T_{CM} + V) - H_o = \frac{Z_A Z_B e^2}{R} - \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{e^2}{|\vec{r}_{iA} - \vec{R}_B|} - \sum_{j=\alpha+1}^{n} \frac{e^2}{|\vec{r}_{jB} - \vec{R}_A|} + \sum_{\substack{i=1,\dots,\alpha \\ j=\alpha+1,\dots,n}} \frac{e^2}{|\vec{r}_{jB} - \vec{r}_{iA}|}$$

On exclut ici les collisions avec échange d'électrons (réarrangement) pour lesquelles H_o et U changent de forme selon qu'ils décrivent l'état initial ou final de la collision et nous ne considérons que l'excitation ou la diffusion élastique.

La donnée de (E_{An}, E_{Bm}, K_{mn}) définit un "canal" (ou une "voie"). Soit en particulier (E_{Ao}, E_{Bo}, K_o) le canal d'entrée (état initial). A ce canal, on peut associer une solution stationnaire $\Psi_o(\vec{r_i}, \vec{R})$ de H_{CM} correspondant à l'énergie E: $H_{CM}\Psi_o = E\Psi_o$, ayant:

- dans le canal d'entrée un comportement asymptotique: onde incidente + onde diffusée
- dans les canaux inélastiques un comportement asymptotique: onde diffusée pure:

$$\Psi_o \underset{R\to\infty}{\sim} \Psi_{Ao}\Psi_{Bo}\left[e^{i\vec{K}_o \cdot \vec{R}} + f_o(\Omega) \frac{e^{iK_o R}}{R} \right], \quad \Omega = \text{angle solide de diffusion}$$

$$\underset{R\to\infty}{\sim} \Psi_{An}\Psi_{Bm}\left[f_{nm}(\Omega) \frac{e^{iK_{mn} R}}{R} \right], \quad E = E_{Ao} + E_{Bo} + \frac{\hbar^2 K_o^2}{2\mu_{AB}} = E_{An} + E_{Bm} + \frac{\hbar^2 K_{mn}^2}{2\mu_{AB}}$$

La section efficace d'excitation $|o\rangle\,|o\rangle \longrightarrow |n\rangle\,|m\rangle$ s'écrit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{K_{mn}}{K_o} \left| f_{mn}(\Omega) \right|^2$$

$f_{mn}(\Omega)$ est relié à la matrice de transition $\langle \Psi_{(nm)} | U | \Psi_o \rangle$

.../...

Au cours de la collision, $\Psi_o = \sum_{(mn)} \chi_{mn}(\vec{R})\, \psi_{An}(\vec{r_{iA}})\, \psi_{Bm}(\vec{r_{jB}})$. Remplaçant dans l'équation de Schrödinger Ψ_o par son développement sur la base ψ_{nm}, on obtient:

$$\nabla_R^2 \chi_{(mn)}(\vec{R}) + K_{mn}^2 \chi_{(mn)}(\vec{R}) = \sum_{(pq)} \chi_{pq}(\vec{R}) \langle \psi_{mn} | U | \psi_{pq} \rangle$$

Ceci constitue le point de départ de diverses approximations:

- l'approximation de Born: seul $\langle \psi_{An}\psi_{Bm} | U | \psi_{Ao}\psi_{Bo} \rangle$ est supposé différent de zéro

$$\nabla_R^2 \chi_o(\vec{R}) + K_o^2 \chi_o(\vec{R}) = 0$$

$$\nabla_R^2 \chi_{mn}(\vec{R}) + K_{mn}^2 \chi_{mn}(\vec{R}) = \chi_o(\vec{R}) \langle \psi_{An}\psi_{Bm} | U | \psi_{Ao}\psi_{Bo} \rangle$$

Autrement dit, l'onde incidente n'est pas perturbée: $\chi_o = \exp(i \vec{K_o}.\vec{R})$ et $|\chi_{mn}| \ll |\chi_o|$ Il n'y a pas de transition $|o\rangle \longrightarrow |mn\rangle$ faisant intervenir des états virtuels intermédiaires (du type $|0\,0\rangle \longrightarrow |pq\rangle \longrightarrow |mn\rangle$); ces transitions interviennent seulement au deuxième ordre de la théorie des perturbations (deuxième approximation de Born).

- l'approximation de l'"onde déformée" (D,W) où l'on tient compte de l'influence du potentiel, moyenné sur l'état électronique initial ou final, sur le mouvement nucléaire: χ_o n'est plus une onde plane mais on conserve l'hypothèse $|\chi_{mn}| \ll |\chi_o|$:

$$\nabla_R^2 \chi_o(\vec{R}) + K_o^2 \chi_o(\vec{R}) = \langle \psi_o | U | \psi_o \rangle \chi_o(\vec{R}) \qquad (a)$$

$$\nabla_R^2 \chi_{mn}(\vec{R}) + K_{mn}^2 \chi_{mn}(\vec{R}) = \langle \psi_{mn} | U | \psi_{mn} \rangle \chi_{mn}(\vec{R}) + \langle \psi_{mn} | U | \psi_o \rangle \chi_o(\vec{R}) \qquad (b)$$

(a) donne χ_o que l'on reporte dans (b) d'où χ_{mn}.

- l'approximation du couplage fort (approximation à deux états où χ_{mn} n'est plus négligeable): on calcule χ_{mn} comme dans l'approximation précédente puis on reporte le χ_{mn} calculé dans (c) :

$$\nabla_R^2 \chi_o(\vec{R}) + K_o^2 \chi_o(\vec{R}) = \langle \psi_o | U | \psi_o \rangle \chi_o(\vec{R}) + \langle \psi_o | U | \psi_{nm} \rangle \chi_{nm}(\vec{R}) \qquad (c)$$

on en déduit χ_o que l'on reporte dans (b) et ainsi de suite (à condition que ce processus de calcul converge).

Ayant $\chi_{mn}(\vec{R})$, sa limite pour $R = \infty$ nous donnera $f_{mn}(\Omega)$ d'où $d\sigma/d\Omega$

Chacun de ces traitements quantiques a son traitement semi-classique correspondant où les noyaux sont décrits classiquement par une fonction R(t) (trajectoire nucléaire) et les électrons quantiquement. A une équation telle que (a) correspondra le mouvement d'un point de masse μ_{AB} sur une courbe d'énergie potentielle $\langle \psi_o | U | \psi_o \rangle = g(R)$. Insistonssur le fait que ces courbes g(R) n'ont rien à voir avec les courbes d'énergie potentielle moléculaire , même si plus loin, pour définir une telle courbe moléculaire, on utilisera parfois des fonctions atomiques ψ_A et ψ_B indépendantes de R. Le caractère moléculaire ou non des fonctions électroniques n'est pas tant lié à leur dépendance en R qu'à leur possibilité de représenter un électron comme appartenant aux deux noyaux. Une fonction atomique $\psi_A(\vec{r_{Ai}})$ interdit toute mise en commun de l'électron i même si on tient compte de la perturbation introduite par B pour définir une fonction corrigée $\psi'_A(\vec{r_{Ai}}, R)$.

Une fonction : $\alpha\, \psi_{An}(\vec{r_{Ai}}) \pm \beta\, \psi_{Bm}(\vec{r_{Bi}})$ décrit l'électron i comme appartenant à A et B et à un caractère typiquement moléculaire même si α, β, ψ_A, ψ_B sont indépendants de R.

2°. Domaine des très basses énergies (E < 20 eV pour le cas de H_{e2}^+)

Considérons une molécule stable où les noyaux effectuent de petits mouvements de vibration et de rotation ou une molécule juste au-dessus de sa limite de dissociation . Du fait de la grande différence des masses des électrons et des noyaux ($\frac{m_e}{m_{He}} \sim 10^{-4}$) et de l'importance équivalente des forces mises en jeu, le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Le nuage électronique s'adapte instantanément (on dit: "suit adiabatiquement") à la forme qu'il aurait pour une position fixée des noyaux. On peut donc en première approximation considérer les noyaux comme fixés et déterminer les états stationnaires électroniques qui dépendront de R comme d'un paramètre, les énergies propres correspondantes étant des courbes de potentiel U(R). On étudiera ensuite le mouvement des noyaux en remplaçant l'action instantanée des électrons par sa valeur moyenne U(R), ce qui donnera une équation de Schrödinger non perturbée pour le mouvement des noyaux dans le potentiel U(R). Cette séparation complète des mouvements électroniques et nucléaires constitue l'approximation de Born-Oppenheimer.

$$R \text{ fixé} \Rightarrow H_{el}\, \psi_{el.K}(\vec{r_i}, R) = U_K(R)\, \psi_{el.K}(\vec{r_i}, R) \quad \text{où} \quad H_{el} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V$$

V contenant $\frac{Z_A Z_B . e^2}{R}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + U(R)\right]\chi_K(\vec{R}) = E\,\chi_K(\vec{R}) \quad \text{avec l'hypothèse} \quad \vec{\nabla}_R\,\psi_{el.K}(\vec{r_i},\vec{R}) = 0$$
$$\Psi(\vec{r_i},\vec{R}) = \chi_K(\vec{R})\,\psi_{el.K}(\vec{r_i},\vec{R}) \qquad (9)$$

Rappelons comment sont caractérisés en physique moléculaire les niveaux électroniques $U_n(R)$.

—. Le champ électrique des noyaux est à symétrie axiale, l'axe étant $\vec{R}$. Par suite, la projection du moment orbital électronique $\vec{L}$ sur cet axe se conserve. Autrement dit, si $\vec{z}$ est le vecteur unité de la direction $\vec{R}$, l'hamiltonien électronique commute avec L_z et avec l'opérateur de rotation d'angle φ autour de $\vec{R}$: $[\exp(-iL_z\varphi), H_{el}] = 0$. On note Λ la valeur propre de L_z (plus exactement son module: $\Lambda = |M_L|$). Si $\Lambda = 0, 1, 2, 3\ldots$ on parlera de niveaux $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \cdots$

—. Faisant abstraction du couplage spin-orbite, chaque état est caractérisé par le spin total S de tous les électrons et on ajoute à la notation Λ la multiplicité $2S+1$.

$^{2S+1}\Lambda$ exemple $^3\Sigma$, $^2\Pi$, $\cdots$

—. L'opérateur de réflexion $\hat{\sigma}$ par rapport à un plan passant par l'axe de la molécule commute aussi avec H_{el}. L'énergie est inchangée dans une telle opération mais L_z change de signe : $[L_z, \hat{\sigma}] \neq 0$. Par suite, tout niveau électronique de Λ bien défini est doublement dégénéré, $\hat{\sigma}$ ayant deux valeurs propres. Seuls les termes $\Lambda = 0$ (Σ), ne le sont pas. Deux réflexions successives donnant la transformation identique, les valeurs propres de $\hat{\sigma}$ sont ± 1. On note $^{2S+1}\Sigma^{\pm}$ un état $^{2S+1}\Sigma$ selon qu'il est solution propre de $\hat{\sigma}$ avec la valeur propre + 1 ou - 1 .

—. Si les champs créés par les noyaux sont identiques ($Z_A = Z_B$), le milieu du segment $\overline{AB}$ est un centre de symétrie. Si l'origine des vecteurs $\vec{r_i}$ est prise en ce point, l'hamiltonien est invariant quand on change les signes des coordonnées de tous les électrons. L'opérateur I de cette inversion commute avec H_{el} et L_z et on classe les états $^{2S+1}\Lambda$ selon leur comportement dans l'inversion: Si la fonction d'onde est fonction propre de I avec la valeur propre + 1 (resp. - 1), on dit qu'elle est du type g (gérade) (resp u (ungerade)) . En résumé, un niveau sera noté :

$$^{2S+1}\Lambda_{g,u} \text{ si } \Lambda = 1, 2, \cdots \; ; \quad ^{2S+1}\Sigma^{\pm}_{g,u} \quad (\Lambda = 0)$$

NB: La double dégénérescence des états $\Lambda \neq 0$ est levée seulement lorsque l'on tient compte de l'interaction électron - rotation nucléaire.

Ainsi, les fonctions propres $\psi_{el.K}$ de Born-Oppenheimer seront des fonctions propres simultanées de H_{el}, L_z, I, S^2 (et $\hat{\sigma}$ si $\Lambda = 0$) (on les appelle ETATS ADIABATIQUES).

Transitions: A chaque couple d'états atomiques pour $R = \infty$; $A(\vec{L_1}, \vec{S_1})$, $B(\vec{L2}, \vec{S_2})$ correspond un certain nombre d'états moléculaires, la correspondance étant définie par les règles de Wigner-Witmer (cf.Annexe B.), qui se séparent quand R décroit. Il est possible que l'un de ces niveaux se rapproche d'un état moléculaire issu d'un autre couple d'états atomiques et qu'il y ait croisement des courbes d'énergie potentielle pour une certaine valeur $R = R_X$. Néanmoins, le théorème de Wigner-Von Neumann (Landau-Lifchitz p.331) indique que: pour une variation infiniment lente de R, deux états adiabatiques de même symétrie ne peuvent se croiser: ils se repoussent et il y a en fait en R_X un pseudo-croisement. Il faut que toutes les propriétés de symétrie soient les mêmes; par contre, il suffit que l'une des symétries soit différente pour que le croisement soit permis (par exemple $^2\Sigma^+$ et $^2\Pi g$ diffèrent par Λ et se croisent).

NB: Il existe une exception à cette règle: les niveaux de H_2^+. Si on se place en coordonnées élliptiques, on peut séparer les variables dans l'équation de Schrödinger, ce qui permet d'associer trois nombres quantiques (outre la symétrie g,u) à chaque état dont l'un est: λ (pour un problème à un électron, on remplace les majuscules Λ par λ). Il suffit que l'un des autres nombres quantiques soient différents pour qu'il y ait croisement d'état de même symétrie, par exemple de $n l\sigma_g$ et de $n' l'\sigma_g$ (cf annexe B).

Ceci étant, il faut expliquer l'existence de transition entre états électroniques, par exemple la prédissociation d'une molécule (transition d'un état lié vers un état répulsif en un point de croisement de ces niveaux). La perturbation qui les provoque ne peut être une partie de H_{el} puisque les fonctions de B.O en sont fonctions propres par définition $\langle \psi_{iel} | H_{el} | \psi_{i'el} \rangle = \varepsilon_i(R).\delta_{ij}$. Par contre, ces fonctions dépendent de R,et des angles (θ, ϕ)repèrant l'orientation de $\vec{R}$,par l'inter-

.../...

médiaire de $\vec{r_i}$ puisque $\Psi_{K,el}$ est calculée dans un repère lié à $\vec{R}$. Par suite un opérateur tel que $\vec{\nabla}_R$ agit sur $\Psi_{el,K}$ et couple les états électroniques. La fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r_i},\vec{R})$ ne peut plus être représentée par un produit unique du type (9) mais plutôt par un développement sur les états propres de H_{el} :

$$\Psi(\vec{r_i},\vec{R}) = \sum_K \chi_K(\vec{R})\,\Psi_{el,K}(\vec{r_i},R) \qquad (9)'$$

K est l'ensemble des nombres quantiques Λ, S, g, U, ...caractérisant l'état électronique. L'approximation est toujours "adiabatique" (mouvement électronique et nucléaire séparés) mais n'est plus l'approximation de Born-Oppenheimer (qui supposait aucun couplage entre états électroniques).

Le couplage étant dû à $\vec{\nabla}_R$, opérateur ne faisant pas partie de H_{el} qui définit les états adiabatiques, ce couplage est dit "NON-ADIABATIQUE". Dans le cas où les couplages seraient induits par une partie de H_{el} négligée en première approximation, couplage entre états propres d'une partie seulement de H_{el}, on parlera de couplage "ADIABATIQUE". Les transitions auront préférentiellement lieu là où elles pourraient s'effectuer de façon classique (sans "saut") c'est à dire aux croisements ou pseudo-croisements des courbes d'énergie potentielle.

3) Domaine des basses énergies (méthode de l'état stationnaire perturbé P.S.S)

a) On étend l'approximation adiabatique (séparation des mouvements électroniques et nucléaires) à l'étude d'une collision, ce qui sera justifié tant que le temps de collision restera très long devant la période de révolution des électrons. La fonction d'onde totale Ψ est donc développée sur les fonctions d'onde électroniques adiabatiques $\Psi_{el,K}(\vec{r_i},R)$ supposées former un ensemble complet (il faudrait y inclure tous les états ionisés) et calculées en supposant $\vec{R}$ fixé : Ψ_{elK} est un ETAT STATIONNAIRE de H_{el} perturbé par le mouvement nucléaire (méthode PSS). On choisira une forme de T_{CM} du type (4) en négligeant en première approximation le terme $-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\left(\sum_i \vec{\nabla}_{r_i}\right)^2$ issu de $\nabla^2_{R_A}$, $\nabla^2_{R_B}$ dans la transformation $L_{AB} \longrightarrow CM$.

On a donc:

$$H_{el}\,\Psi_K(\vec{r_i},R) = U_K(R)\,\Psi_K(\vec{r_i},R) \qquad \text{où} \qquad \int \Psi_K^*(R,\vec{r_i})\,\Psi_m(\vec{r_i},R)\,d\vec{r_i} = \delta_{Km}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + H_{el}\right)\Psi(\vec{R},\vec{r_i}) = E\,\Psi(\vec{R},\vec{r_i}) \qquad \text{où} \qquad \Psi(\vec{R},\vec{r_i}) = \sum_K \chi_K(\vec{R})\,\Psi_K(\vec{r_i},R) \qquad (10)$$

On a: $\vec{\nabla}_R(\chi_K\Psi_K) = \Psi_K(\vec{\nabla}_R\chi_K) + \chi_K(\vec{\nabla}_R\Psi_K)$

$$(\vec{\nabla}_R)^2(\chi_K\Psi_K) = \Psi_K(\nabla_R^2\chi_K) + 2(\vec{\nabla}_R\Psi_K).(\vec{\nabla}_R\chi_K) + (\nabla_R^2\Psi_K)\chi_K$$

Par ailleurs: $\vec{\nabla}_R\left\{\int \Psi_K^*\Psi_m\,d\vec{r_i}\right\} = 0 = \int \Psi_K^*(\vec{\nabla}_R\Psi_m)\,d\vec{r_i} + \int \Psi_m(\vec{\nabla}_R\Psi_K^*)\,d\vec{r_i}$

soit: $\langle\Psi_K|\vec{\nabla}_R|\Psi_m\rangle + \langle\Psi_m|\vec{\nabla}_R|\Psi_K\rangle^* = 0$

Si les fonctions Ψ_K sont choisies réelles et si m = K: $\langle\Psi_m|\vec{\nabla}_R|\Psi_m\rangle = 0$

A l'aide de ces relations, (10) donnera le système d'équations couplées:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + U_K(R) + \left\langle\Psi_K\left|-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2\right|\Psi_K\right\rangle - E\right]\chi_K(R) = -\sum_{m\neq K}\left\{\left\langle\Psi_K\left|-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2\right|\Psi_m\right\rangle - \frac{\hbar^2}{\mu_{AB}}\langle\Psi_K|\vec{\nabla}_R|\Psi_m\rangle.\vec{\nabla}_R\right\}\chi_m(\vec{R}) \qquad (11)$$

L'expression (10) de $\Psi(\vec{R},\vec{r_i})$ est correcte pour un système hétéronucléaire ($Z_A \neq Z_B$). Pour un système homonucléaire, les fonctions électroniques Ψ_K sont rangées, comme on l'a vu, en deux familles orthogonales: "g" et "u" qui correspondent pour R = ∞ à des combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques des états (non stationnaires) atomiques centrés sur A et B et dégénérés en énergie:

$$\Psi_{Kg} \underset{R\to\infty}{\sim} {}^1/\sqrt{2}\;(\Psi_{AK} + \Psi_{BK}) \quad , \quad \Psi_{Ku} \underset{R\to\infty}{\sim} {}^1/\sqrt{2}\;(\Psi_{AK} - \Psi_{BK})$$

Alors, en suivant Massey et Smith, on peut introduire la forme suivante pour Ψ :

$$\Psi = \sum_K \Psi_{Kg}\chi_{Kg} + \sum_K \Psi_{Ku}\chi_{Ku}$$

Si, non seulement les charges mais les masses (et les spins nucléaires) sont identiques (par exemple 2 Fermions He_3^{++} ou 2 Bosons He_4^{++}), la fonction d'onde doit posséder la propriété de symétrie correspondant à ces deux particules identiques.

Pour $He_4^{++} + He_4^{++}$ (spin total nul), le terme est symétrique

$$\Psi^{sym} = {}^1/\sqrt{2}\;[\,\Psi(\vec{R},\vec{r}) + \Psi(-\vec{R},\vec{r})\,]$$

$He_3^{++} + He_3^{++}$ { spin total = 0, le terme est symétrique
spin total = 1, le terme est antisymétrique.

N.B En physique moléculaire, on définit la "positivité" ou la "négativité": symétrie par inversion de toutes les particules, rigoureusement conservée, indépendante de

.../...

la nature de A et B.

. si $Z_A = Z_B$: la propriété "g, U" : symétrie par inversion des coordonnées électroniques

. si $\begin{cases} Z_A = Z_B \\ M_A \equiv M_B \end{cases}$: la propriété "symétrique" ou "antisymétrique": symétrie par inversion des coordonnées des noyaux .

Revenons à (11). Le couplage entre les états électroniques calculés en supposant R fixé provient de ce mouvement nucléaire lui-même (deuxième membre de (11)), auquel il faudrait ajouter les couplages dûs aux opérateurs d'énergie cinétique issus de la transformation $L_{AB} \rightarrow CM$: $-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\left(\sum_i \vec{\nabla}_{r_i}\right)^2$ si T_{CM} donné par (4);

$-\frac{\hbar^2}{8\mu_{AB}}\left(\sum_i \vec{\nabla}_{r_i}\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_i \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_{r_i}$ " " " " (5) .

Un certain nombre de ces termes de couplage vont s'annuler identiquement à partir de conditions de symétrie (règles de sélection), ceci $\forall$ R. Les termes restants seront particulièrement importants dans les intervalles de valeur de R où $U_K(R)$, $U_m(R)$ sont dégénérés ou quasiment dégénérés.

Notons au premier membre de (11) le terme $\langle \Psi_K | -\nabla_R^2 | \Psi_K \rangle = \langle \Psi_K | -\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R\frac{\partial}{\partial R}\right) | \Psi_K \rangle + \langle \text{partie angulaire} \rangle$ représentant le déplacement moyen du niveau $U_K(R)$ sous l'effet de la perturbation $-\nabla^2_R$. Intuitivement, on peut prévoir que si ce terme devient grand, en particulier au voisinage d'un point R_x de pseudo-croisement: $U_n(R) = U_m(R)$, la notion d'énergie potentielle électronique perd son sens ainsi que le traitement de perturbation qui suppose à priori les éléments matriciels de transition petits: le système cesse d'avoir un comportement adiabatique (mouvement sur la courbe U_K). De même, la partie angulaire de $\vec{\nabla}_R$ conduit, lors du croisement de deux niveaux adiabatiques Σ^+ et π par exemple, à une levée de la dégénérescence entre π^+ et π^- ("dédoublement Λ") et donc deux niveaux Σ^+ et π^+ se croisant dans l'approximation adiabatique cessent de se croiser quand on tient compte du couplage non-adiabatique. Notons que dans ce cas, la matrice de $\partial/\partial R$ entre états Σ , π se croisant, est rigoureusement nulle.

Supposant les couplages négligeables hors des zones de pseudo-croisement, ou de croisement, on réduit souvent le système (11) à deux équations couplées (approximation à 2 états) ou plus généralement, dans une description semi-classique R = R(t) (les opérateurs $\vec{\nabla}_R$ apparaissant alors par l'intermédiaire de $-i\hbar\,\partial/\partial t$), la collision sera une suite d'évènements (de transitions) ayant lieu dans des intervalles de valeurs de R très étroits (couplage localisé) et séparés, chaque évènement étant représenté par un système de deux équations couplées, ce qui évite la résolution du système à N canaux (11) ($N = \infty$ en toute rigueur et même infini non dénombrable avec les états du spectre continu !!)

Ceci étant, χ_K représentant le mouvement nucléaire relatif quand le système électronique est dans l'état Ψ_K, à partir de la forme asymptotique ($R \longrightarrow \infty$) de χ_K, on obtiendra les sections efficaces des divers processus.

Pour ceci, on développe $\chi_m(\vec{R})$ en ondes partielles: $\chi_m(\vec{R}) = \frac{1}{R}\sum_\ell U_\ell(\vec{R})\, P_\ell(\cos\Theta)$

Les fonctions radiales $U_\ell(\vec{R})$ doivent satisfaire aux conditions asymptotiques de la matrice de Réaction (R): $U_{\ell,nm} \underset{R\to\infty}{\sim} \delta_{mn}\sin\left(K_m R - \frac{\ell\pi}{2}\right) + \left(\frac{K_m}{K_n}\right)^{1/2} R^\ell_{nm}\cos\left(K_n R - \frac{\ell\pi}{2}\right)$, $K_n^2 = 2\mu(E-U_n(\infty))$

La résolution des équations couplées (11) en χ_m donne (R) d'où la matrice (S) par :

$$S = (\,1+iR^\ell\,)(\,1-iR^\ell\,)^{-1}$$

On obtient l'amplitude de diffusion f_{mn} , la section efficace différentielle et la S.E.T pour une transition m $\longrightarrow$ n par :

$$f_{nm} = \frac{i}{2\sqrt{K_n K_m}}\sum_\ell (2\ell+1)\left[\delta_{mn} - S^\ell_{mn}\right] P_\ell(\cos\Theta) \quad , \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{K_n}{K_m}\left|f_{nm}(\Theta)\right|^2 \quad , \quad \sigma = \frac{\pi}{K_m^2}\sum_\ell (2\ell+1)\left|\delta_{nm} - S^\ell_{nm}\right|^2$$

Dans le cas d'un système symétrique, les expressions précédentes sont remplacées par:

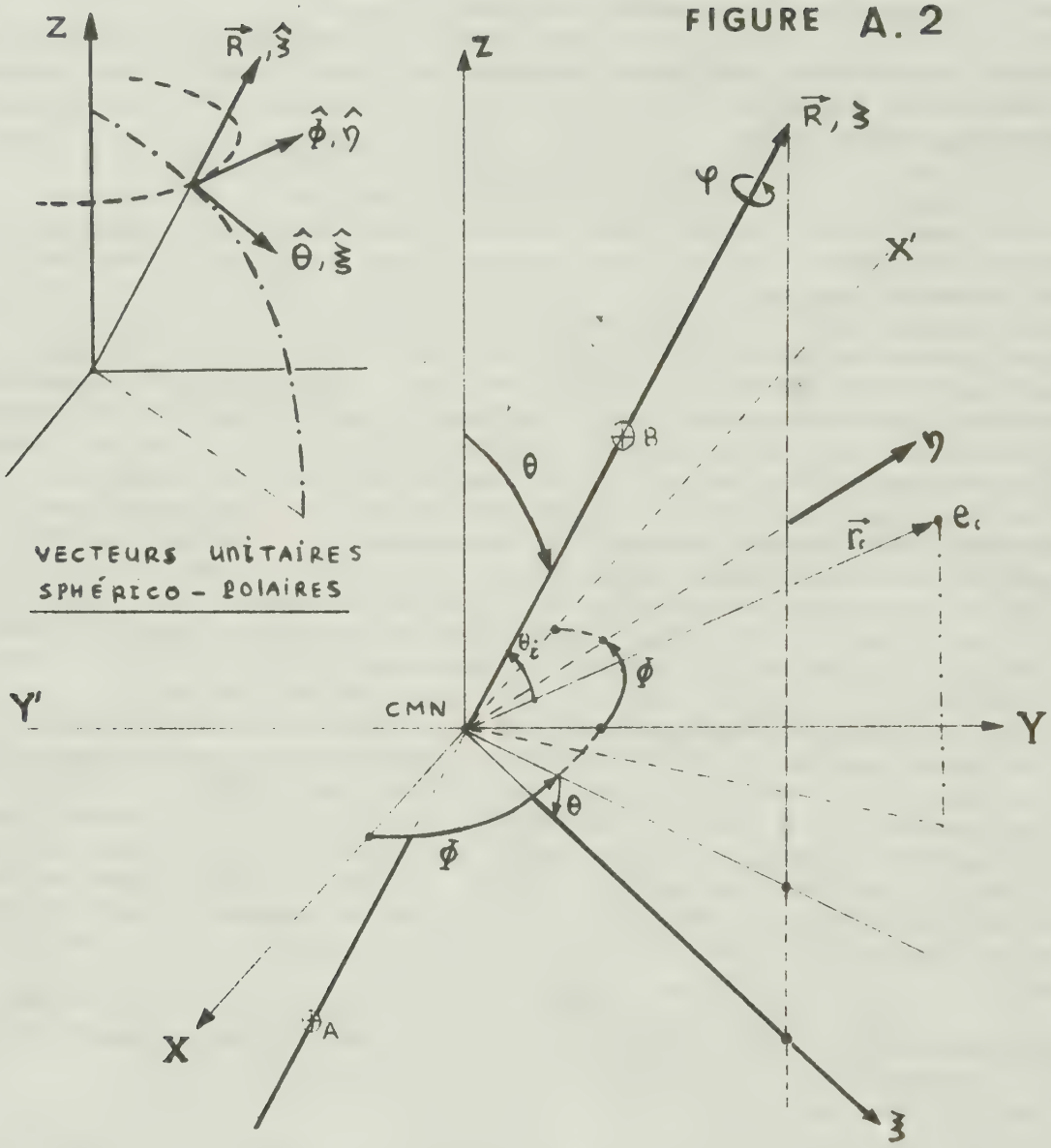
$$f_{nm}(\Theta) = \frac{1}{2}\left[f^g_{nm}(\Theta) + f^g_{nm}(\pi-\Theta) - f^u_{nm}(\Theta) - f^u_{nm}(\pi-\Theta)\right] \quad , \quad \frac{d\sigma_{nm}}{d\Omega} = \frac{K_n}{K_m}\left|\underset{\ell\ \text{pair}}{f^g_{nm}(\Theta)} - \underset{\ell\ \text{impair}}{f^u_{nm}(\Theta)}\right|$$

où $\chi^{g,u}_{nm}(\vec{R}) \underset{R\to\infty}{\sim} \delta_{nm}\, e^{i\vec{K}_m\cdot\vec{R}} + \frac{1}{R}\, e^{iK_nR}\, f^{g,u}_{nm}(\Theta)$ définit $f^{g,u}$, et $\underset{\ell\,\text{pair}}{f_{nm}}$ signifie que la sommation $\sum_\ell$ est réduite à ℓ pair.

Explicitons maintenant les couplages non-adiabatiques (dynamiques) représentés par le deuxième membre de (11).

..../....

FIGURE A. 2



TRIEDRE "MOLECULAIRE" TOURNANT .

COUPLAGES DYNAMIQUES

Il est commode d'utiliser les angles d'Euler Θ , ϕ pour décrire l'orientation de $\vec{R}$ par rapport à un système d'axes non-tournants (XYZ) d'origine au CMN. Pour décrire le mouvement électronique , on a besoin d'un système d'axes tournants (ξ,η,ζ) , l'axe positif ζ coïncidant avec $\vec{R}$ et faisant l'angle Θ avec l'axe +z . L'angle ϕ est mesuré à partir de l'axe $X>0$, dans le sens opposé aux aiguilles d'une montre , autour de l'axe +z ,et repère l'intersection des plans (Z,ζ) et (X,Y) L'axe ξ est dans le plan (z,ζ) , l'axe η coincide avec la"ligne des noeuds". Enfin (XYZ) et (ξ,η,ζ) constituent deux trièdres droits (directs) (figure A.2)

Dans le trièdre tournant, on associe aux vecteurs $\vec{r_i}$ repérant l'électron i l' angle polaire θ_i et l'azimut φ_i mesuré dans le sens des aiguilles d'une montre à partir de l'axe $+\xi$ autour de l'axe $+\zeta \equiv \vec{R}$.; un angle Ψ est le troisième angle d'Euler pour l'aspect "toupie symétrique" du problème , Θ et ϕ étant les deux premiers.

L'énergie potentielle V dépend de $|\vec{R}|$ mais non des angles d'Euler ϕ, Θ (elle dépend par contre de θ_i). Ceci étant , les états électroniques adiabatiques, c'est à dire les états propres de H_{CM} pour $\vec{R}$ fixé , sont des fonctions $\Psi_j(\vec{r_i}, R)$ où $\vec{r_i}$ est mesuré dans le système tournant avec $\vec{R}$ de sorte que Ψ_j dépend de l'orientation de $\vec{R}$ par l'intermédiaire de $\vec{r_i}$. Or les dérivations par rapport aux coordonnées nucléaires intervenant dans T_{CM} sont prises pour $\vec{r_i}$ fixé dans le trièdre (XYZ) (trièdre où les variables $\vec{R}$ et $\vec{r_i}$ sont indépendantes) . Si on veut mesurer $\vec{r_i}$ dans le trièdre (ξ,η,ζ) et calculer les dérivations par rapport à $\vec{R}$ en supposant $\vec{r_i}$ fixé dans le trièdre (ξ,η,ζ) , l'expression de l'énergie cinétique doit être transformée. La transformation fait apparaître de nouveaux termes dans le hamiltonien , termes couplant les moments angulaires électroniques et nucléaires . Autrement dit :

Si $\Psi = \sum_j \chi_j(\vec{R})\,\Psi_j(\vec{r_i}, R)$ et si $\vec{r_i}$ est mesuré dans (XYZ) , la partie angulaire de T_ν n'agit que sur $\chi_j(\vec{R})$.

Si $\vec{r_i}$ est mesuré dans (ξ,η,ζ) et si l'on veut que la partie angulaire de T_ν continue à n'agir que sur χ_j , on doit rajouter des termes traduisant le fait qu'en réalité T_ν agit aussi sur $\Psi_j(\vec{r_i}, R)$.

On a :

$$T_\nu = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{\hbar^2\,\hat{\ell}^2}{2\mu_{AB}R^2} \qquad (12)$$

$$\hat{\ell}^2 = -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial'}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial'^2}{\partial\phi^2}\right] \quad ; \quad \vec{\ell} = \text{moment angulaire nucléaire}$$

Soit $\vec{r_i} = (x_i, y_i, z_i)$ dans le trièdre fixe , $\vec{r_i} = (\xi_i,\eta_i,\zeta_i)$ dans le trièdre tournant; les primes dans les dérivées de (12) indiquent : "dérivation pour $\vec{r_i}$ fixé dans le laboratoire" c.a.d à x_i, y_i, z_i constants. On a (voir figure A.2) :

$$\xi_i = x_i\cos\phi\cos\theta + y_i\sin\phi\cos\theta - z_i\sin\theta$$
$$\zeta_i = x_i\cos\phi\sin\theta + y_i\sin\phi\sin\theta + z_i\cos\theta$$
$$\eta_i = -x_i\sin\phi + y_i\cos\phi$$

On en déduit :

$$\frac{\partial'\xi_i}{\partial\theta} = -x_i\cos\phi\sin\theta - y_i\sin\phi\sin\theta - z_i\cos\theta = -\zeta_i$$
$$\frac{\partial'\zeta_i}{\partial\theta} = x_i\cos\phi\cos\theta + y_i\sin\phi\cos\theta - z_i\sin\theta = +\xi_i$$
$$\frac{\partial'\xi_i}{\partial\phi} = -x_i\sin\phi\cos\theta + y_i\cos\phi\cos\theta = \cos\theta\cdot\eta_i$$
$$\frac{\partial'\zeta_i}{\partial\phi} = -x_i\sin\phi\sin\theta + y_i\cos\phi\sin\theta = \sin\theta\cdot\eta_i$$
$$\frac{\partial'\eta_i}{\partial\phi} = -x_i\cos\phi - y_i\sin\phi = -(\cos\theta\cdot\xi_i + \sin\theta\cdot\zeta_i)$$

On peut alors écrire les $\partial'/\partial\theta$... intervenant dans (12) en fonction de $\partial/\partial\theta$, $\partial/\partial\phi$ (sans primes) n'agissant que sur la partie χ_j du développement (10)

$$\frac{\partial'}{\partial\theta} = \frac{\partial}{\partial\theta} + \left\{ \frac{\partial'\xi_i}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\xi_i} + \frac{\partial'\zeta_i}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\zeta_i} + \frac{\partial'\eta_i}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\eta_i} \right\} = \frac{\partial}{\partial\theta} - \zeta_i\frac{\partial}{\partial\xi_i} + \xi_i\frac{\partial}{\partial\zeta_i}$$

$$\frac{\partial'}{\partial\phi} = \frac{\partial}{\partial\phi} + \left\{ \frac{\partial'\xi_i}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\xi_i} + \frac{\partial'\zeta_i}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\zeta_i} + \frac{\partial'\eta_i}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\eta_i} \right\} = \frac{\partial}{\partial\phi} + \cos\theta.\eta_i\frac{\partial}{\partial\xi_i} + \sin\theta.\eta_i\frac{\partial}{\partial\zeta_i} - \cos\theta.\xi_i\frac{\partial}{\partial\eta_i} - \sin\theta.\zeta_i\frac{\partial}{\partial\eta_i}$$

Introduisons le moment angulaire électronique $\hbar\vec{L}$ de composantes : $L_\xi = \sum_i L_{\xi_i}, L_\eta, L_\zeta$

$$\hbar L_\xi = \sum_i (\eta_i p_{\zeta_i} - \zeta_i p_{\eta_i}) = -i\hbar \sum_i \left(\eta_i\frac{\partial}{\partial\zeta_i} - \zeta_i\frac{\partial}{\partial\eta_i} \right)$$

$$\hbar L_\eta = \sum_i (\zeta_i p_{\xi_i} - \xi_i p_{\zeta_i}) = -i\hbar \sum_i \left(\zeta_i\frac{\partial}{\partial\xi_i} - \xi_i\frac{\partial}{\partial\zeta_i} \right)$$

$$\hbar L_\zeta = \sum_i (\xi_i p_{\eta_i} - \eta_i p_{\xi_i}) = -i\hbar \sum_i \left(\xi_i\frac{\partial}{\partial\eta_i} - \eta_i\frac{\partial}{\partial\xi_i} \right) = -i\hbar \sum_i \frac{\partial}{\partial\varphi_i}$$

Par suite :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial'}{\partial\theta} &= \frac{\partial}{\partial\theta} - iL_\eta \\ \frac{\partial'}{\partial\phi} &= \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\theta.iL_\zeta + \sin\theta.iL_\xi \end{aligned}} \qquad (13)$$

Les vecteurs unitaires $(\hat{R}, \hat{\Theta}, \hat{\phi})$ du trièdre sphérico-polaire associé aux angles (θ, ϕ), trièdre par rapport auquel les composantes de $\vec{\nabla}_R$ sont $\left(\frac{\partial}{\partial R}, \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}, \frac{1}{R\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$, s'identifient aux vecteurs unitaires $(\hat{\xi}, \hat{\zeta}, \hat{\eta})$. On a donc :

$$\boxed{\vec{\nabla}_R = \hat{\xi}\frac{\partial}{\partial R} + \hat{\zeta}\frac{1}{R}\frac{\partial'}{\partial\theta} + \hat{\eta}\frac{1}{R\sin\theta}\frac{\partial'}{\partial\phi} = \hat{\xi}\frac{\partial}{\partial R} + \hat{\zeta}\frac{1}{R}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - iL_\eta\right) + \hat{\eta}\frac{1}{R\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\theta.iL_\zeta + \sin\theta.iL_\xi\right)} \qquad (14)$$

On déduit de (13) les opérateurs intervenant dans T_ν :

$$\frac{\partial'}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial'}{\partial\theta}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - iL_\eta\right)\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta\, iL_\eta\right] = \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \cos\theta.iL_\eta - 2i\sin\theta L_\eta\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\theta.L_\eta^2$$

$$\frac{\partial'^2}{\partial\phi^2} = \left(\frac{\partial}{\partial\phi} - i.\cos\theta L_\zeta + i\sin\theta L_\xi\right)\left[\frac{\partial}{\partial\phi} - i\cos\theta L_\zeta + i\sin\theta L_\xi\right] = \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} - \cos^2\theta L_\zeta^2 - \sin^2\theta L_\xi^2 + \cos\theta\sin\theta\left(L_\xi L_\xi + L_\xi L_\zeta\right)$$

avec $\quad L_\zeta L_\xi + L_\xi L_\zeta = [L_\zeta, L_\xi] + 2L_\xi L_\zeta = iL_\eta + 2L_\xi L_\zeta$

On peut donc réécrire T_ν (dans ce qui suit L_ζ a pour valeur propre $M\hbar$) :

$$T_\nu = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - i\frac{\cos\theta}{\hbar}L_\zeta\right)^2\right\} + \frac{2i\hbar\hat{L}_\eta}{2\mu R^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{L_\eta^2 + L_\zeta^2 + (L_\zeta^2 - L_\zeta^2)}{2\mu R^2} - \operatorname{cotg}\theta\frac{L_\zeta L_\zeta}{\mu R^2} - \frac{i}{\mu R^2}\cdot\frac{\hbar L_\zeta}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\phi}$$

Introduisons : $L^2 = L_\zeta^2 + L_\eta^2 + L_\zeta^2$ et les opérateurs "échelles" :

$$L_\pm = L_\zeta \pm iL_\eta \iff L_\zeta = \frac{L_+ + L_-}{2}, \quad L_\eta = \frac{L_+ - L_-}{2i} \quad \text{et} \quad L^2 - L_\zeta^2 = L_-L_+ + \hbar L_\zeta$$

$$\boxed{\begin{aligned} T_\nu &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\cdot\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{i\cos\theta}{\hbar}L_\zeta\right)^2\right] \\ &\quad + \frac{1}{2\mu R^2}\left[L_-L_+ + \hbar L_\zeta + L_+Q_+ + L_-Q_-\right] \\ \text{où} \quad Q_+ &= \hbar\left[+\frac{\partial}{\partial\theta} - i(\sin\theta)^{-1}\cdot\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{i\cos\theta}{\hbar}L_\zeta\right)\right] \\ Q_- &= \hbar\left[-\frac{\partial}{\partial\theta} - i(\sin\theta)^{-1}\cdot\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{i\cos\theta}{\hbar}L_\zeta\right)\right] \end{aligned}} \qquad (15)$$

Cet opérateur est la traduction en mécanique quantique des énergies associées aux forces de Coriolis de la mécanique classique : Si $K(\xi,\eta,\zeta)$ est un trièdre animé d'une vitesse angulaire $\vec{\Omega}$ par rapport à $K_0(X,Y,Z)$, trièdre de même origine, la force de Coriolis est $2m\vec{V}\wedge\vec{\Omega}$ et si $\vec{M}$ est le moment cinétique :

$$E(K) = E(K_0) - \vec{M}.\vec{\Omega}(K/K_0)$$

CLASSIFICATION DES COUPLAGES NON-ADIABATIQUES.

Les couplages non-adiabatiques (dus au mouvement nucléaire , on dit aussi "couplages dynamiques") sont représentés par le deuxième membre de (11) où $\vec{\nabla}_R$ est donné par (14) et ∇_R^2 par (15) . Les $|\Psi_m\rangle$ sont par définition des fonctions propres de L_z avec la valeur propre Λ_m : $\langle \Psi_K | L_z | \Psi_m \rangle = \hbar \Lambda_m . \delta_{Km}$

Appliquant l'égalité : $[L_z , L_\pm] = \pm L_\pm$ à $|\Psi_m\rangle$, on obtient :

$$L_z \left[L_\pm |\Psi_m\rangle \right] = \hbar (\Lambda_m \pm 1) \left[L_\pm |\Psi_m\rangle \right]$$

Ainsi : ($L_\pm |\Psi_m\rangle$) est fonction propre ,à un facteur normalisant près, de L_z avec la valeur propre $\hbar(\Lambda_m \pm 1)$; par suite :

$$\langle \Psi_K | L_\pm | \Psi_m \rangle \propto \delta_{m\pm1,K} \quad , \quad \langle \Psi_{m-1} | L_- | \Psi_m \rangle = \left[(L+M)(L-M+1) \right]^{1/2}$$

Enfin rappelons que dans (14) et (15), $\partial/\partial\theta$, $\partial/\partial\phi$ n'agissent plus sur Ψ_m (et évidemment les opérateurs électroniques L_z,... n'agissent pas sur χ). Par exemple :

$$Q_\pm |\Psi_m\rangle = - \operatorname{cotg}\theta \, L_z |\Psi_m\rangle = - \operatorname{cotg}\theta . \hbar \Lambda_m |\Psi_m\rangle$$

On a donc comme deuxième membre de (11) :

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \nabla_R^2 | \Psi_m \rangle + \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{\mu_{AB}} \vec{\nabla}_R | \Psi_m \rangle . \vec{\nabla}_R \right\} \chi_m(R) =$$

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) | \Psi_m \rangle \chi_m + \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{\mu_{AB}} \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_m \rangle \frac{\partial}{\partial R} \chi_m \right\}$$

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB} R^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\phi} - i \frac{\cos\theta}{\hbar} L_z \right)^2 \right) | \Psi_m \rangle \chi_m \right\}$$

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | \frac{1}{2\mu_{AB} R^2} \left(L_- L_+ + L_+ Q_+ + L_- Q_- \right) | \Psi_m \rangle \chi_m + \langle \Psi_K | \frac{L_z}{2\mu_{AB} R^2} | \Psi_m \rangle \chi_m \right\}$$

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{\mu_{AB} R} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i L_\theta \right) | \Psi_m \rangle \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial\theta} \chi_m + \left[\langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{\mu_{AB} R \sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\phi} - i L_z \cos\theta + i . \frac{L_+ + L_-}{2} \sin\theta \right) | \Psi_m \rangle . \right. \right.$$

$$\left. \left. \cdot \frac{1}{R \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\phi} \chi_m \right) \right\}$$

La deuxième ligne du second membre et le deuxième terme de la troisième ligne s'annulent pour $k \neq m$, les termes correspondants pour k=m se trouvant déjà au premier membre . En définitive , le deuxième membre de (11) s'écrit :

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) | \Psi_m \rangle \chi_m + \langle \Psi_K | -\frac{\hbar^2}{\mu_{AB}} \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_m \rangle \frac{\partial}{\partial R} \chi_m \right\} \qquad ①$$

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | \frac{L_- . L_+}{2\mu_{AB} R^2} | \Psi_m \rangle \chi_m + \langle \Psi_K | -\frac{1}{2\mu_{AB} R^2} (L_+ + L_-) \operatorname{cotg}\theta . \hbar \Lambda_m | \Psi_m \rangle \chi_m \right\} \qquad ② \quad (16)$$

$$- \sum_{m \neq K} \left\{ \langle \Psi_K | + \frac{\hbar^2}{2\mu_{AB} R^2} (L_+ - L_-) | \Psi_m \rangle \frac{\partial}{\partial\theta} \chi_m + \langle \Psi_K | -\frac{i\hbar^2}{2\mu_{AB} R^2 \sin\theta} (L_+ + L_-) | \Psi_m \rangle \frac{\partial \chi_m}{\partial\phi} \right\} \qquad ③$$

① représente le "couplage radial" . L'opérateur d/dR est un opérateur totalement symétrique (opérateur du groupe Σ_g^+) ; les règles de sélection sont donc :

$$g \longleftrightarrow g \ , \ u \longleftrightarrow u \ , \quad \Delta\Lambda = 0 \ , \quad \Delta S = 0 \quad ({}^2\Sigma_g^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+ \ ; \ {}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Pi_g ; \ldots)$$

Il en est de même de d^2/dR^2.

De plus , quand on représente les états $|\Psi_m\rangle$ par des produits de fonctions d'onde , chacune relative à un électron (Orbitales Moléculaires) , correctement symétrisés (déterminants) , d/dR n'a d'éléments matriciels non nul qu'entre déterminants différent par une seule O.M : Transitions à un électron . Dans cette représentation , d/dR a des éléments de matrice nuls pour les transitions entre deux configurations diexcitées l'une par rapport à l'autre (Par exemple entre les configurations $1s\sigma_g^2 n\ell\sigma_g^*$ et $1s\sigma_g \, 2p\sigma_u^2$; ces types de configurations interviendront dans l'étude des processus d'excitation lors des collisions $H_e^+ + H_e$)

② et ③ représentent le couplage "angulaire" (ou "rotationnel") ; il est physiquement associé à l'impossibilité pour le nuage électronique de suivre la rotation de l'axe internucléaire quand celle-ci est rapide.

Les règles de sélection pour l'opérateur L_+ sont : $\Lambda_K = \Lambda_{m+1}$, $g \leftrightarrow g$, $\Delta S = 0$ $({}^2\Sigma_g \rightarrow \{ {}^2\Pi_g \})$

L_- " : $\Lambda_K = \Lambda_{m-1}$, $g \leftrightarrow g$, $\Delta S = 0$ $({}^2\Pi_g \rightarrow \{ {}^2\Sigma_g \})$

$L_+ . L_-$ " : $\Lambda_K = \Lambda_m$, $g \leftrightarrow g$, $\Delta S = 0$ $({}^2\Sigma_g \rightarrow \{ {}^2\Sigma_g \})$

$\{ {}^2\Sigma_g \}$, ... sous-entend ici l'ensemble des états possédant les mêmes symétries (mais qui peuvent très bien correspondrent à tous les états atomiques pour $R = \infty$). Si l'on a par exemple trois états (${}^2\Sigma_{gm}$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Sigma_{gn}$) ,il faut comprendre la transition

due à $L_+.L_-$ comme une succession de deux transitions :

$$\langle {}^2\Sigma_{gK}|L_-L_+|{}^2\Sigma_{gm}\rangle = \sum_n \langle {}^2\Sigma_{gK}|L_-|{}^2\Pi_{gn}\rangle\langle {}^2\Pi_{gn}|L_+|{}^2\Sigma_{gm}\rangle$$

Quand on se place dans une approximation à deux états , il ne peut donc pas y avoir de transitions $\Delta\Lambda = 0$ puisque l'on a éliminé l'état intermédiaire $|{}^2\Pi_{gn}\rangle$ nécessaire à la réalisation de la transition globale ${}^2\Sigma_{gm} \rightarrow {}^2\Sigma_{gK}$

Notons aussi que l'on peut écrire

$$\langle \Psi_K|\frac{d^2}{dR^2}|\Psi_m\rangle = \sum_i \langle\Psi_K|\frac{d}{dR}|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\frac{d}{dR}|\Psi_m\rangle + \frac{d}{dR}\langle\Psi_K|\frac{d}{dR}|\Psi_m\rangle$$

L'opérateur d^2/dR^2 peut être ainsi considéré comme induisant des transitions à deux électrons .

N.B .- Ces différents modes de couplage dynamique , dus à $T_\nu = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2$, se retrouvent , mais sous une forme légèrement différente , dans une méthode semi-classique où le mouvement nucléaire est représenté classiquement par une trajectoire $R = R(t)$. Dans ce cas , (11) est remplacé par une équation différentielle entre les coefficients $c_i(t)$ d'un développement:

$$\Psi(\vec{r_i}, R(t)) = \sum_K c_K(t)\,\Psi_K(\vec{r_i}, R(t))$$

équation issue de l'équation de Schrödinger dépendant du temps:

$$H_{el}\,\Psi(\vec{r_i}, R(t)) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r_i}, R(t))$$

Le couplage provient alors de l'opérateur du premier ordre $\frac{\partial}{\partial t} = v_R\frac{\partial}{\partial R} + \omega\frac{\partial'}{\partial\theta}$ avec : $\partial'/\partial\theta = -iL_\eta$ (Voir chapitre I) . On voit que l'approximation semi-classique néglige la possibilité de transitions à deux électrons, possibilité qui est traduite dans le traitement quantique par la présence d'opérateur du deuxième ordre: d^2/dR^2 , $L_+.L_-$.

Il reste à étudier les couplages provenant des opérateurs $-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_i \vec{\nabla}_R.\vec{\nabla}_{r_{mi}}$ et $-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\sum_{i\neq j}\vec{\nabla}_{r_i}.\vec{\nabla}_{r_j}$ (ou $-\frac{\hbar^2}{8M_{AB}}\sum_{i\neq j}\vec{\nabla}_{r_{mi}}.\vec{\nabla}_{r_{mj}}$) appliqués à $\sum_m |\Psi_m\rangle\chi_m(\vec{R})$

Termes en $\vec{\nabla}_R.\vec{\nabla}_{r_{mi}}$

Le vecteur électronique $\vec{p_i} = -i\hbar\vec{\nabla}_{r_{mi}}$ est mesuré par ses composantes $(p_{i\zeta}, p_{i\eta}, p_{i\zeta})$ dans le trièdre tournant avec $\vec{R}$. Par suite , $\vec{\nabla}_R$ étant donné par (14) et nous rappelant que : $L_\zeta = -i\sum_i\left(\zeta_i\frac{\partial}{\partial\eta_i} - \eta_i\frac{\partial}{\partial\zeta_i}\right)$, ... , on a comme termes de couplage au deuxième membre de (11) : $-\sum_{m\neq K}\langle\Psi_K|-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_i\vec{\nabla}_R.\vec{\nabla}_{r_{mi}}|\Psi_m\rangle\chi_m = +\frac{i\hbar}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_{m\neq K}\langle\Psi_K|\sum_i\vec{p_i}.\vec{\nabla}_R|\Psi_m\rangle\chi_m$

avec :

$$\langle\Psi_K|\sum_i\vec{p_i}.\vec{\nabla}_R|\Psi_m\rangle\chi_m = \sum_i\langle\Psi_K|p_{i\zeta}\frac{1}{R}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - iL_{\eta i}\right) + p_{i\eta}\frac{1}{R\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - i\cos\theta\,L_{\zeta i} + i\sin\theta L_{\zeta i}\right) + p_{i\zeta}\frac{\partial'}{\partial R}|\Psi_m\rangle\chi_m$$

Considérant le terme i seul ($[\zeta_i, p_{\zeta j}] = \delta_{ij}$), on omettra le numéro i de l'électron pour alléger l'écriture. A partir des règles de commutation : $[\zeta, p_\zeta] = i\hbar$, $[L_\zeta, p_\zeta] = i\hbar p_\eta$, .. et en posant $p_\pm = p_\zeta \pm i p_\eta$, on obtient :

$[L_+ , p_+] = 0$ d'où $p_+|\Psi_m(\Lambda)\rangle = \sum_K$ (constante) $|\Psi_K(\Lambda+1)\rangle$

$[L_- , p_-] = 0$ " $p_-|\Psi_m(\Lambda)\rangle = \sum_K$ " $|\Psi_K(\Lambda-1)\rangle$

$[L_\zeta , p_\zeta] = 0$ " $p_z|\Psi_m(\Lambda)\rangle = \sum_K$ " $|\Psi_K(\Lambda)\rangle$

De plus , p_ζ est un opérateur polaire (comme l'est ζ , alors que L_ζ est un vecteur axial) et un tel opérateur n'a d'éléments non nuls qu'entre états de symétrie différente vis à vis de l'inversion (Landau-Lifchits p. 121). Autrement dit, p_ζ induit des transitions du type $|{}^{2S+1}\Lambda_g\rangle \rightarrow |{}^{2S+1}\Lambda_u\rangle$. Néanmoins , la symétrie g , u n'existe que si l'origine des coordonnées , milieu de $\overline{AB}$, est un centre de symétrie du potentiel , ce qui a lieu quand les noyaux ont des charges égales. Dans ce cas , si $M_A = M_B$, ce qui est le cas des collisions $H_e^3 + H_e^3$ ou $H_e^4 + H_e^4$, les couplages dus à $\vec{\nabla}_R.\vec{\nabla}_{r_{mi}}$ sont identiquement nuls ($1/M_A - 1/M_B = 0$) et il n'y a pas de couplage g $\leftrightarrow$ u . Le cas de collisions $H^+ + D$ ou $H_e^3 + H_e^4$ pour lesquelles $M_A = M_B$ est différent.

On a donc, en remplacant les opérateurs du type $p_{i\zeta}L_{\eta i}$ par $\frac{1}{2}(p_{\zeta i}L_\eta + L_\eta p_{\zeta i}) = [L_\eta, p_\zeta] + 2p_\zeta L_\eta = -ip_\zeta + 2p_\zeta L_\eta$:

$$\frac{i\hbar}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_{m\neq K}\sum_{i}\Big[\Big\{\langle\Psi_K|p_{i\zeta}\frac{\partial}{\partial R}|\Psi_m\rangle+\langle\Psi_K|p_{i\zeta}|\Psi_m\rangle\frac{\partial}{\partial R}\Big\}\chi_m+\langle\Psi_K|p_{i\zeta}|\Psi_m\rangle\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}\chi_m+$$
$$\langle\Psi_K|p_{i\eta}|\Psi_m\rangle\frac{1}{R\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\phi}\chi_m+\frac{1}{2}\langle\Psi_K|p_{i\zeta}\left(-\frac{iL_{\eta i}}{R}\right)|\Psi_m\rangle\chi_m+\frac{1}{2}\langle\Psi_K|\frac{p_{i\eta}}{R\sin\theta}\left(-i\cos\theta L_{\zeta i}+i\sin\theta L_{\xi i}\right)|\Psi_m\rangle\chi_m$$
$$+\frac{1}{2}\langle\Psi_K|\frac{-iL_{\eta i}}{R}p_{i\zeta}|\Psi_m\rangle\chi_m+\frac{1}{2}\langle\Psi_K|\left(-i\cos\theta L_{\zeta i}+i\sin\theta L_{\xi i}\right)\frac{p_{i\eta}}{R\sin\theta}|\Psi_m\rangle\chi_m\Big]$$

On a donc au deuxième membre de (11) :

$$\frac{i\hbar}{2}\left(\frac{1}{M_A}-\frac{1}{M_B}\right)\sum_{m\neq K}\sum_{i}\Big[\Big\{\langle\Psi_K|p_{i\zeta}\frac{\partial}{\partial R}|\Psi_m\rangle+\langle\Psi_K|p_{i\zeta}|\Psi_m\rangle\frac{\partial}{\partial R}\Big\}\chi_m \quad ①$$
$$+\langle\Psi_K|p_{i+}|\Psi_m\rangle\Big\{\frac{1}{2R}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{i}{2R\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}-\frac{\cot g\theta}{2R}\left(\Lambda_m+\tfrac{1}{2}\right)\Big\}\chi_m \quad ② \qquad (17)$$
$$+\langle\Psi_K|p_{i-}|\Psi_m\rangle\Big\{\frac{1}{2R}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{i}{2R\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{\cot g\theta}{2R}\left(\Lambda_m-\tfrac{1}{2}\right)\Big\}\chi_m\Big] \quad ③$$

Le premier terme de ① induit une transition $\Delta\Lambda=0$ mettant en jeu deux électrons : $\sigma\sigma\rightarrow\sigma\sigma$, $\pi\pi\rightarrow\pi\pi$;

Le second terme de ① induit une transition $\Delta\Lambda=0$ mettant en jeu un électron $\sigma\rightarrow\sigma$

② représente une transition $\Delta\Lambda=+1$

③ représente une transition $\Delta\Lambda=-1$

Termes en $\overrightarrow{\nabla}_{r_i}\cdot\overrightarrow{\nabla}_{r_j}$

En posant $\left(p_\xi^2+p_\eta^2+p_\zeta^2\right)_t=\left(p_+.p_-+p_\zeta+p_\zeta^2\right)$, on voit que l'on peut avoir:

- des transitions $\Delta\Lambda=0$ dues à $p_+.p_-$, nulles dans une approximation à 2 états;
- " $\Delta\Lambda=0$ " p_ζ , un seul électron en jeu;
- " $\Delta\Lambda=0$ " p_ζ^2 ;

Puis ,si $i\neq j$, on aura : $p_{\xi_i}p_{\xi_j}+p_{\eta_i}.p_{\eta_j}+p_{\zeta_i}p_{\zeta_j}=\frac{(p_{+i}+p_{-i})(p_{+j}+p_{-j})}{4}-\frac{(p_{+i}-p_{-i})(p_{+j}-p_{-j})}{4}+p_{\zeta_i}p_{\zeta_j}=\frac{p_{+i}p_{-j}}{2}+\frac{p_{-i}p_{+j}}{2}+p_{\zeta_i}p_{\zeta_j}$.

Ces opérateurs entrainent de nouveau la possibilité de transitions $\Delta\Lambda=0$ à deux électrons.

N.B . La possibilité de transitions g⟷u dans un processus de collision (en spectroscopie moléculaire ,les transitions optiques sont au contraire soumises à la règle de sélection g⟷u) vient de ce que ,en toute rigeur, seul le"signe"du terme moléculaire est conservé (le"signe"est la symétrie associée à l'inversion de toutes les particules du système : électrons et noyaux).

.— Si A≡B , le terme est en outre caractérisé par sa "symétrie" (cf.p. A .8) . L'inversion des coordonnées nucléaires équivaut à l'inversion de toutes les particules suivie de celle des coordonnées électroniques ; alors :

un terme"symétrique" (spin nucléaire total I pair) est "positif"et "g"ou"négatif"et"u"

" "antisymétrique" (I impair) est "négatif" et "g" ou "positif" et "u" ;

Une transition g⟷u a lieu si l'interaction électrons-noyaux peut modifier le spin nucléaire c.a.d la "symétrie". Ce type de transition est possible pour $H_e^3+H_e^3$ (I a les valeurs 1 et 0) mais pas pour $H_e^4+H_e^4$ ($i_1=i_2=0$ donc I a la seule valeur 0)

.— Si A ≠ B (mais $Z_A=Z_B$) , la cause des"transitions " g⟷u est toute autre : Elle provient de ce qu'en réalité la propriété 'g,u" dépend de l'origine choisie pour les coordonnées électroniques; si on prend cette origine au CMN , le potentiel n'est plus symétrique et par suite les fonctions d'onde sont un mélange de fonctions g et u fonctions g et u qui seraient pures avec une origine choisie an milieu de $\overline{AB}$; on peut donc soit dire qu'il y a un couplage entre des états g et des états u , soit dire qu' il n'y a pas de fonctions g ou u du tout.

4°) COLLISIONS A BASSE ET MOYENNE ENERGIE
(quelques dizaines d'eV à quelques dizaines de keV)

Quand l'énergie de collision augmente , l'action des opérateurs $\overrightarrow{\nabla}_R$ sur la fonction d'onde électronique devient de plus en plus importante , à tel point qu'elle ne pourra plus être considérée comme une perturbation , surtout au voisinage d'un pseudo-croisement où ces fonctions dépendent fortement de R (les énergies propres $U_k(R)$, $U_m(R)$ peuvent elles-mêmes avoir une dépendance compliquée en R pour des pseudo-croisements aigus, dépendance d'autant plus difficile à déterminer analytiquement que les états adiabatiques sont calculés numériquement). Il nous faut donc reconsidérer l'application de la théorie des perturbations, c'est à dire la définition des états d'ordre zéro et des opérateurs qui couplent ces états. On a parlé jusqu'ici d'états adiabatiques comme d'états solutions propres exactes de Hel, sous-entendant ainsi que l'on sait les calculer exactement. En fait, les solutions de Hel sont elles-mêmes calculées par applications successives de la théorie des perturbations. Par exemple, on calcule d'abord l'énergie de chaque électron dans le champ des noyaux (énergie du type de celles de H_2^+) puis on remplit les niveaux ainsi obtenus selon le principe de Pauli (ce qui définit différentes énergies selon la configuration); on tient compte d'une partie des interactions électrostatiques entre électrons en utilisant des fonctions d'onde self-consistantes, le reste des interactions électrostatiques levant la dégénérescence entre les états issus de la même configuration; puis le couplage spin-orbite, l'interaction de configuration, etc... définissent de plus en plus précisément les états et énergies. Ceci est analogue à la détermination (de plus en plus précise) des états d'un atome (simple configuration ⟶ couplage de Russel-Saunders (L, S) ⟶ couplage spin-orbite (J, M), interaction de configuration, etc...); à ceci près que pour une molécule, le mouvement nucléaire intervient et, selon la molécule ou le niveau rotationnel étudié, l'ordre des couplages peut être modifié (cf. différents "cas de Hund" Landau-Lifchitz § 83 et suivants).
Ceci revient à écrire l'Hamiltonien électronique sous la forme:

$$H_{el} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \ldots + \hat{H}_p$$

Calculant les états propres de $\hat{H}_1$, on obtient des niveaux E_1 très dégénérés mais bien séparés: $(E_1 - E_{1'})$ grand ; $\hat{H}_2$ lève une partie de la dégénérescence de chaque niveau $E_1 \longrightarrow E_{12}$, $E_{12'}$ etc... Ainsi les interactions qui créent les différences d'énergie entre états moléculaires ont des importances très différentes. On peut les "mesurer" par l'écartement des niveaux dont elles sont responsables et à chaque type $\hat{H}_i$ d'interaction, on peut associer un temps critique que l'on peut supposer être le temps nécessaire pour que la levée de dégénérescence, dégénérescence existant en négligeant $\hat{H}_i$, s'effectue, (Ou encore le temps nécessaire pour que deux mesures successives de l'état redonnent le même résultat (l'incertitude $\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t}$ doit être inférieure à ΔE_i):

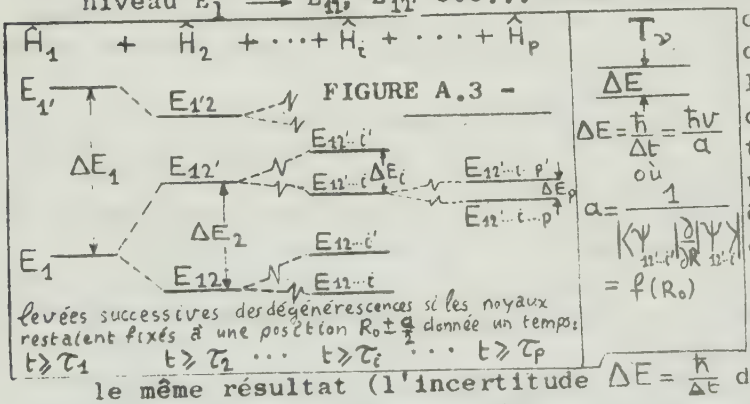


FIGURE A.3 -

$$(\tau_e)_i = \frac{\hbar}{\Delta E_i} \quad , \quad \Delta E_i \text{ étant calculé pour R fixé.}$$

Par exemple, si $\hat{H}_i$ est l'interaction d'un électron avec le champ self-consistant, $(\tau_e)_i$ est le temps de révolution sur une orbite; si $\hat{H}_i$ est le couplage spin-orbite, $(\tau_e)_i$ sera la période de précession des vecteurs $\vec{L}$, $\vec{S}$ autour de leur résultante $\vec{J}$; si $\hat{H}_i$ est l'interaction entre 2 configurations $(1s\sigma_g^2 2s\sigma_g)$ et $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ $(\tau_e)_i$ sera le temps nécessaire pour qu'un nuage électronique représenté par $1s\sigma_g(2p\sigma_u^2)$ à densité très faible entre les noyaux, se transforme en un nuage représenté par $1s\sigma_g.(1s\sigma_g 2s\sigma_g)$ à densité très forte entre les noyaux (état lié).
Or, on a effectué la séparation des mouvements électroniques et nucléaires en se fondant sur l'inégalité $V_{el} \gg V_{noy}$ qui reste vraie jusqu'à de hautes énergies (le proton qui a la même vitesse qu'un électron d'énergie 13,6 eV = $\frac{1}{2}$ (u.a) a une énergie de 25 KeV). Pour définir le Hamiltonien non perturbé, il faut

revoir la notion de "vitesse électronique"; ce ne sera plus la vitesse instantanée d'un électron mais la vitesse de transformation de l'ensemble du nuage électronique sous l'influence de l'opérateur $\hat{H}_i$, à laquelle est associé le temps $(\tau_e)_i$. Pour séparer les mouvements électroniques et nucléaires, il faut comparer chaque $(\tau_e)_i$ au temps de collision $\tau_c = \frac{a}{V}$ où a est la distance d'interaction et V la vitesse relative de collision; a est l'intervalle ΔR sur lequel le couplage dû à $\hat{H}_i$ serait important pour R fixé. Plus a est petit, plus il faut un V petit pour pouvoir considérer le mouvement nucléaire comme "lent". Bien entendu $\hat{H}_i$ existe quel que soit R mais son importance dépend de R: couplage bien localisé (cf modèle de Landau-Zener).

. Si $\tau_c \gg (\tau_e)_i$, le mouvement électronique associé à $\hat{H}_i$ s'ajuste adiabatiquement à chaque variation de R et $\overrightarrow{\nabla_R}$ couple très peu deux états propres de $\hat{H}_1 + \ldots + \hat{H}_i = \hat{H}_o$.

. Si $\tau_c \ll (\tau_e)_j$, les états auquels $\hat{H}_j$ donnerait naissance pour R fixé, sont trop fortement mélangés par le mouvement nucléaire pour avoir un sens. On n'incluera par $\hat{H}_j$ dans H_o: Le mouvement électronique associé à $\hat{H}_j$ n'a pas le temps de s'ajuster en fonction de R. Le seul rôle de $\hat{H}_j$ sera d'induire des transitions entre états propres de $\hat{H}_o$. Ceci correspond à l'approximation soudaine.

. Si $\tau_c \simeq (\tau_e)_K$, les probabilités de transition entre solutions propres de $\hat{H}_1 + \ldots + \hat{H}_{K-1}$ dues à $\hat{H}_K$ et à $\overrightarrow{\nabla_R}$ seront d'importances comparables et les effets de $\hat{H}_K$ d'une part, de $\overrightarrow{\nabla_R}$ d'autre part seront en quelque sorte en compétition. On a alors une alternative:

- inclure $\hat{H}_K$ au hamiltonien électronique non perturbé H_o: alors les transitions entre états propres de $H_o = \hat{H}_1 + \ldots + \hat{H}_K$ seront essentiellement dues à $\overrightarrow{\nabla_R}$ (et à un degré très inférieur à $\hat{H}_{K+1} + \ldots + \hat{H}_p$). On retrouve le problème du couplage non-adiabatique ($\overrightarrow{\nabla_R}$) entre états "adiabatiques de H_o" (peu différents des états adiabatiques exacts).

- limiter H_o à $\hat{H}_{K-1}$: alors les états propres de H_o dont la dégénérescence en certains points R_x aurait été levée par $\hat{H}_K$ restent dégénérés et on peut en profiter pour chercher à minimiser, voire à annuler l'action de $\overrightarrow{\nabla_R}$ sur ces états. Ce sera alors $\hat{H}_K$ qui sera essentiellement responsable du couplage entre états de H_o. $\hat{H}_K$ ainsi que $\hat{H}_{K+1} + \ldots + \hat{H}_p$, faisant partie de H_{el} qui définit les états adiabatiques exacts, on parle de couplage adiabatique entre états DIABATIQUES (les états propres de $H_1 + \ldots + H_{K-1}$), qui sont à vrai dire encore adiabatiques dans la mesure où ils sont calculés dans l'approximation des noyaux fixés, mais non adiabatiques en ce sens qu'ils ne diagonalisent pas H_{el}. Le choix de l'Hamiltonien non perturbé H_o est particulièrement critique pour les valeurs de R correspondant à un pseudo-croisement des états exacts de H_{el}; hors de ces zones de valeurs de R, les états diabatiques se raccorderont aux états adiabatiques; pour un état diabatique donné Ψ_m^d, solution propre de H_o avec la valeur propre U_m^d, on pourra corriger l'énergie au premier ordre (mais pas la fonction propre) pour améliorer le raccord: ETATS DIABATIQUES - ETATS ADIABATIQUES $U_m^{d(1)} = U_m^{d(0)} + \langle \Psi_m^d | \hat{H}_K + \cdots + \hat{H}_p | \Psi_m^d \rangle$

Au point de croisement les couplages sont induits par $\langle \Psi_n^d | \hat{H}_K + \cdots + \hat{H}_p | \Psi_m^d \rangle$ et à un degré bien moindre par $\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R\frac{\partial}{\partial R}\right)$ (F.T. Smith a cherché à donner une définition "exacte" des états DIABATIQUES en leur imposant la propriété $\langle \Psi_n^d | \frac{d}{dR} | \Psi_n^d \rangle = 0 \ \forall R,m,n$ mais sans expliciter l'Hamiltonien dont ils seraient solutions).

En résumé, ce sont des interactions $\hat{H}_j$ (correspondant à des $(\tau_e)_j > \tau_c$, si V n'est pas petite) qui créent la répulsion entre états adiabatiques de même symétrie. Négligeant ces interactions dans le calcul des états d'ordre zéro, on obtient des énergies propres qui se croisent en $R = R_x$, violant ainsi le théorème de Wigner-Von Neumann. La dépendance en R de ces états n'a plus la forme compliquée décrivant un pseudo-croisement et par suite $\partial/\partial R$ n'agit pratiquement pas sur ces états. De plus les énergies propres elles-mêmes ont une dépendance régulière en R, ce qui rend plus facile leur utilisation pour le calcul de probabilité de transition (cf formule de Landau-Zener qui fait intervenir $\frac{d}{dR}(U_n^d(R) - U_m^d(R))_{R=R_x}$). Les états diabatiques ne sont pas des états stationnaires de H_{el}.

Historiquement, Lichten a introduit la notion d'états diabatiques pour expliquer l'échange de charge résonnant lors de collision $H_e^+ + \overline{H_e} \longrightarrow H_e + \overline{H_e^+}$ à haute énergie

(E > 1KeV). La probabilité d'échange s'écrit, si $R \sim Vt$ (paramètre d'impact voisin de 0):

$$P_o = \sin^2\left(\frac{1}{2V}\int_{-\infty}^{+\infty}\{U_{^2\Sigma_u}(R) - U_{^2\Sigma_g}(R)\}dR\right) \qquad (18)$$

Ainsi P_o oscille en fonction de V et dépend de l'aire comprise entre les deux courbes $^2\Sigma_u$ et $^2\Sigma_g$, toutes deux issues de $H_e^+(1S) + H_e(1S^2)$ (figure A4). La courbe $^2\Sigma_g^a$ a un pseudo-croisement avec la courbe $^2\Sigma_g^{*a}$ issue de $H_e^+ + H_e(1s2s)$. Puis, la configuration représentant $^2\Sigma_g^a$ changeant, elle tend vers l'état B_e^+ $(1s^2\ 2s)$. L'aire comprise entre $^2\Sigma_g^a$ et $^2\Sigma_u$ est ainsi très faible; or l'expérience (Everarht) montrait un échange de charge important. Au lieu d'utiliser l'état adiabatique $^2\Sigma_g^a$ représenté par deux configurations différentes selon $R > R_x$ ou $R < R_x$, Lichten corréla l'état $^2\Sigma_g^a$ à droite de R_x à l'état $^2\Sigma_g^{a*}$ représenté par la même configuration à gauche de R_x et appela l'état associé à la courbe ainsi obtenue: ETAT DIABATIQUE. L'aire comprise entre $^2\Sigma_u$ et la courbe diabatique $^2\Sigma_g^d$, introduite dans l'expression de P_o, rendait correctement compte de l'échange de charge observé expérimentalement. Notons que le fait d'écrire P_o sous la forme précédente revient à totalement découpler l'état $^2\Sigma_g^d$ de tous les états $^2\Sigma_g^*$ qui le croisent, c'est à dire à supposer négligeables tous les éléments non diagonaux de H_{el} dans cette base diabatique. Ces éléments non diagonaux se manifestent néanmoins par de petites perturbations dans la section efficace d'échange de charge différentielle et sont responsables des transitions conduisant à des états finaux excités: $H_e^+ + H_e$ (1snl).

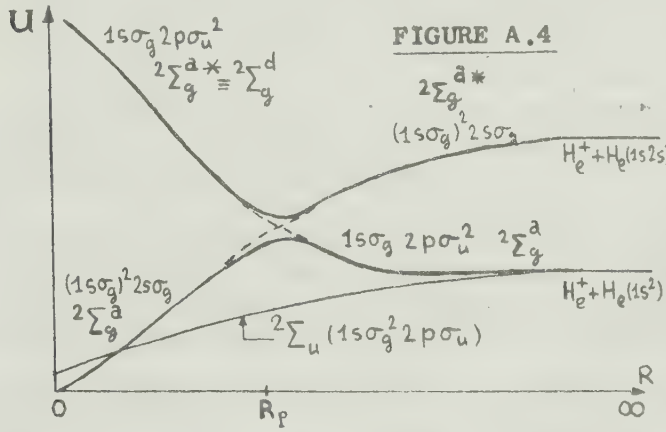


FIGURE A.4

De plus, non seulement les U_{ij}^d sont petits mais encore les différences de pentes des courbes de potentiel sont fortes. Il en résulte que la largeur de la zone de transition, que l'on peut estimer par la relation $\Delta R = \frac{2U_{ij}^d}{\Delta F}$ est très petite, ce qui rend possible l'application de la théorie de Landau-Zener au calcul des probabilités de transition, ou de la méthode de l'onde distordue (D.W)

La représentation diabatique est donc particulièrement bien adaptée à l'étude du système $H_e^+ + H_e$ en ce qui concerne les croisements $^2\Sigma_g - {}^2\Sigma_g^*$ ou à l'étude de l'excitation:

$$H_e^+ + Ne(2p^6) \longrightarrow H_e^+ + Ne(2p^5 3s) \quad \text{(Olson-Smith, 1971)}$$

Dans des cas moins favorables (où ΔR est plus grand), la représentation diabatique conserve néanmoins son utilité. Comme le montre F.T. Smith, un changement de la base d'états électroniques correspond simplement à une transformation unitaire (C) dépendant de R. Partant d'un ensemble de fonctions d'onde électroniques orthonormées quelconques, on obtient la représentation adiabatique par la transformation qui résultera en une diagonalisation de H_{el} et la représentation diabatique par la transformation qui résulte en une annulation de la matrice du moment nucléaire radial.

Dans la représentation diabatique, on obtiendra un système d'équations couplées analogue au système (11), les deuxièmes membres contenant alors les éléments matriciels: $\langle \Psi_K^d \mid H_{el} \mid \Psi_m^d \rangle$ au lieu de $\langle \Psi_K^a \mid \vec{\nabla}_R \mid \Psi_m^a \rangle$

si $\{\Psi^d\} = C^{-1}(R)\{\Psi^a\}$, $(U_{el}^d(R))_{Km} = (C^{-1}(R)\, H_{el}\, C(R))_{Km}$, $\{\chi^d(\vec{R})\} = C^{-1}(R)\{\chi^a(\vec{R})\}$

Les sections efficaces résultant de l'intégration des équations couplées doivent être indépendantes de la base choisie; aux basses énergies de collision, l'intégration du système (11) en représentation adiabatique est la plus commode. Aux hautes énergies, c'est le système d'équations couplées en représentation diabatique qui est la plus commode.

NB: Au chapitre 1, pour une approximation à deux états, on a posé:

$$\begin{pmatrix}\Psi_1^d\\ \Psi_2^d\end{pmatrix} = C^{-1}\begin{pmatrix}\Psi_1^a\\ \Psi_2^a\end{pmatrix} \quad \text{où} \quad C = \begin{pmatrix}\cos\beta & \sin\beta\\ -\sin\beta & \cos\beta\end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg}\beta = \frac{2U_{12}^d}{U_{22}^d - U_{11}^d}$$

Si P_R^a est la matrice de l'impulsion nucléaire radiale dans une base adiabatique, sa matrice dans la nouvelle base sera:

$$P_R^a = C^{-1}(R)\, P_R^d(R)\, C(R) - i\, C^{-1}(R)\, \frac{\partial C(R)}{\partial R}$$

Si la base diabatique est la base "exacte" de F.T. Smith, $P_R^d \equiv 0$ et:

$$P_R^a = -\, i\, C^{-1}(R)\, \frac{\partial C(R)}{\partial R} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \frac{d\alpha}{dR}$$

avec:

$$\frac{d\alpha}{dR} = -\frac{1}{(U_{11}^d - U_{22}^d)^2 + 4U_{12}^{d\,2}} \left((U_{11}^d - U_{22}^d)\, \frac{dU_{12}^d}{dR} - U_{12}^d\, \frac{d(U_{11}^d - U_{22}^d)}{dR} \right) \qquad (19)$$

Cette relation permet de relier le couplage non-adiabatique P_R^a au couplage diabatique U_{12}^d et à $\Delta F = \frac{d}{dR}(U_{11}^d - U_{12}^d)$ Plus U_{12}^d est grand et ΔF petit, plus $d\alpha/dR$ est petit et "étalé" sur un large intervalle. (figure.A.5)

Notons bien que si le choix d'une base diabatique est une question de commodité, l'applicabilité de la formule de Landau-Zener, établie dans une telle base, est soumise à des conditions beaucoup plus restrictives.

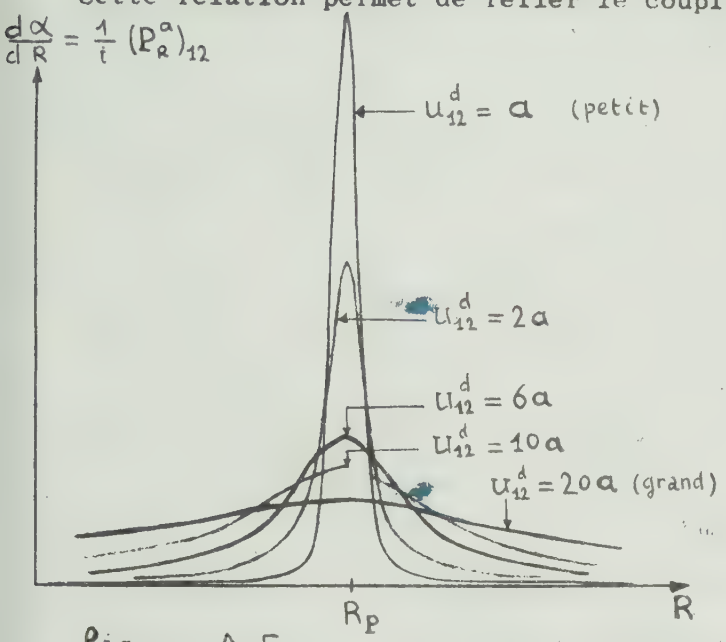


figure A.5

N.B Il est aussi possible de relier les éléments de matrice de d/dR dans une base non diabatique aux éléments de matrice U_{ij}^d du hamiltonien électronique entre états diabatiques en utilisant le théorème de HELLMANN-FEYNMAN:

Soit H un hamiltonien dépendant d'un paramètre (ici R) et Ψ_i ses fonctions propres :

$$H(R)\Psi_i(r,R) = U_i(R)\Psi_i(r,R)$$

Appliquant le commutateur $\left[\frac{d}{dR}, H\right]$ à une fonction de R, on a : $\frac{d}{dR}.H - H.\frac{d}{dR} = \left(\frac{\partial H}{\partial R}\right)$

L'élément matriciel de cette égalité entre des fonctions propres Ψ_i et Ψ_j s'écrit

$$\delta_{ij}\, \frac{dU_j(R)}{dR} + \left[U_j(R) - U_i(R)\right] \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \Psi_j \right\rangle = \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Psi_j \right\rangle \Rightarrow \begin{cases} i = j : \left\langle \Psi_j \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Psi_j \right\rangle = \frac{dU_j(R)}{dR} \\ i \neq j : \frac{\left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial H}{\partial R} \right| \Psi_j \right\rangle}{U_j(R) - U_i(R)} = \left\langle \Psi_i \left| \frac{d}{dR} \right| \Psi_j \right\rangle \end{cases}$$

Si maintenant Ψ_i , Ψ_j sont les états adiabatiques (alors $H = H_{él}$) ayant un pseudo-croisement en $R = R_p$, on a en $R=R_p$ (c.f Chap.I) :

$$U_j^{ad}(R_p) - U_i^{ad}(R_p) = 2 \left\langle \Psi_i^d \left| H_{él} \right| \Psi_j^d \right\rangle = 2U_{ij}^d(R_p)$$

d'où la relation cherchée :

$$\frac{\left\langle \Psi_i^a \left| \frac{\partial H_{él}}{\partial R} \right| \Psi_j^a \right\rangle}{2\, U_{ij}^d(R_p)} = \left\langle \Psi_i^a \left| \frac{d}{dR} \right| \Psi_j^a \right\rangle$$

5° Fonctions propres pour R = ∞

Quel que soit le choix du caractère (diabatique ou adiabatique) des fonctions de base électroniques , ces fonctions sont indépendantes du mouvement nucléaire , c.a.d : Le mouvement électronique décrit ne dépend pas de la vitesse nucléaire V . Ceci pose un problème car , à l'infini , si les fonctions électroniques moléculaires tendent (en principe)vers les fonctions atomiques et représentent bien ainsi les mouvements relatifs des électrons par rapport à leurs noyaux respectifs ,le mouvement de translation d'ensemble du nuage électronique avec son noyau , qui dépend de V ,est passé sous silence dans les fonctions électroniques moléculaires. Ce fait est d'autant plus gênant que l'énergie de collision est plus grande.Considérons ce problème et les essais de solutions qui lui ont été apportés.

Supposons pour simplifier que tout changement d'état interne du système (l'échange de charge faisant partie de ces changements) ne fasse intervenir qu'un seul électron (en général un électron de la couche externe de A ou de B), l'électron "actif" de coordonnées $\vec{r}$ / CMN, $\vec{r}_A$ / A, $\vec{r}_B$ / B. Les fonctions propres du système entier correspondent à un atome (A + e), [ou (B + e)], dans un état $\Psi_A(K, \vec{r}_A)$ [ou $\Psi_B(K, \vec{r}_B)$] et de moment $\hbar \vec{K}'_A$, et à un ion B (ou A) de moment $\hbar \vec{K}_B$ (ou $\hbar \vec{K}_A$); K définit l'état interne de l'atome (on exclut ici les états ionisés où l'électron n'est pas lié). On a donc la fonction d'onde pour $R \to \infty$:

$$\Psi_{Lab} = \Psi_A(K, \vec{r}_A) \exp\left[i \vec{K}'_A \cdot \frac{M_A \vec{R}^\circ_A + m \vec{r}^\circ}{M_A + m}\right] \exp\left[i \vec{K}_B \cdot \vec{R}^\circ_B\right] = \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \exp\left[i \frac{M_T \vec{V}^\circ_{CM} \cdot \vec{R}^\circ_{CM}}{\hbar}\right] \quad (21)$$

Eliminons le mouvement du centre de masse pour avoir la forme asymptotique de $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$:

$$M_A \vec{R}^\circ_A + M_B \vec{R}^\circ_B + m \vec{r}^\circ = M_T \vec{R}^\circ_{CM} \Longrightarrow (M_A + m) \vec{V}^\circ_{CM(A)} + M_B \vec{V}^\circ_B = M_T \vec{V}^\circ_{CM} \Longrightarrow \hbar \vec{K}'_A + \hbar \vec{K}_B = M_T \vec{V}^\circ_{CM}$$

On définit la vitesse relative de B/ au centre de masse de (A + e): $\frac{\hbar \vec{K}_B}{M_B} - \frac{\hbar \vec{K}'_A}{M_A + m} = \vec{V}$

On en déduit:

$$\vec{K}_B = \frac{1}{\hbar}\left[\frac{M_A M_B}{M_T} \vec{V} + \frac{M_B m}{M_T} \vec{V} + M_B \vec{V}^\circ_{CM}\right]$$

$$\vec{K}'_A = \frac{1}{\hbar}\left[M_T - M_B\right] \vec{V}^\circ_{CM} - \frac{1}{\hbar}\left[\frac{M_A M_B}{M_T} + \frac{M_A m}{M_T}\right] \vec{V}$$

Remplaçant $\vec{K}_B$, $\vec{K}'_A$ par ces valeurs, l'exposant de l'exponentielle de (21) s'écrit avec: $\vec{r}_o = \vec{r} + \frac{M_A \vec{R}^\circ_A + M_B \vec{R}^\circ_B}{M_A + M_B}$, $\vec{R} = \vec{R}^\circ_B - \vec{R}^\circ_A$, $\mu_{AB} = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$, $m_r = \frac{m(M_A + M_B)}{m + (M_A + M_B)}$ = masse réduite de l'électron et du CMN doué de la masse $M_A + M_B$ ($m_r \# m$)

$$i \vec{K}'_A \cdot \frac{M_A \vec{R}^\circ_A + m \vec{r}^\circ}{M_A + m} + i \vec{K}_B \cdot \vec{R}^\circ_B = \frac{i}{\hbar}\left[M_T \vec{V}^\circ_{CM} \cdot \vec{R}^\circ_{CM} - m_r \left\{\frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{V}\right\} \cdot \vec{r} + \mu_{AB} \vec{V} \cdot \vec{R}\right]$$

Par suite: $$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_A(K, \vec{r}_A) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} m_r \left\{\frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{V}\right\} \cdot \vec{r}\right) \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mu_{AB} \vec{V} \cdot \vec{R}\right) \quad (22)$$

De même pour un électron sur B:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_B(K, \vec{r}_B) \exp\left(+\frac{i}{\hbar} m_r \left\{\frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{V}\right\} \cdot \vec{r}\right) \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mu_{AB} \vec{V} \cdot \vec{R}\right) \quad (22)'$$

En particulier, pour deux noyaux de masses égales:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{A(ou\,B)}(K, \vec{r}_{A(ou\,B)}) \exp\left(\mp \frac{i}{\hbar} m_r \left\{\frac{\vec{V}}{2}\right\} \cdot \vec{r}\right) \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mu_{AB} \vec{V} \cdot \vec{R}\right) \quad (23)$$

Ces fonctions sont des solutions de : $\left[T_{CM} + V\right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R})$ pour $R \to \infty$ avec la valeur propre:

$$E = U_K(A) + \frac{1}{2} m_r \left\{\frac{M_B}{M_A + M_B} V\right\}^2 + \frac{1}{2} \mu_{AB} V^2 \quad \text{pour (22)}$$

$$E = U_K \quad + \frac{1}{2} m_r \left\{\frac{V}{2}\right\}^2 + \frac{1}{2} \mu_{AB} V^2 \quad \text{pour (23)}$$

où $U_K(A)$ est l'énergie de l'atome A dans l'état K, $\frac{1}{2} \mu_{AB} V^2$ l'énergie cinétique relative nucléaire, $\frac{1}{2} m_r \left(\frac{M_B}{M_A + M_B} V\right)^2$ l'énergie cinétique de translation de l'électron avec son noyau par rapport au CMN, translation de vitesse $-(M_B/M_A + M_B)\vec{V}$

Pour R fini, nous avons posé : $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_K \Psi_{Kel}(\vec{r}, \vec{R}) \chi_K(\vec{R})$ (10)

Quand $R \to \infty$, les fonctions d'onde électroniques adiabatiques $\Psi_{Kel}(\vec{r}, \vec{R})$ décrivent le mouvement des électrons relativement à des noyaux fixes ("clamped nuclei") et tendent donc vers $\Psi_A(K, \vec{r}_A)$, fonctions indépendantes de $\vec{V}$. Par suite, aucun terme de (10) ne peut tendre, quand $R \to \infty$, vers la forme correcte (22) puisque χ_K étant indépendant de $\vec{r}$ et Ψ_{Kel} de $\vec{V}$, on ne pourra jamais expliciter le facteur: $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} m_r \left(\frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{V}\right) \cdot \vec{r}\right)$. En particulier, on ne pourra pas décrire l'état initial avant collision. Autrement dit, les noyaux étant en réalité en mouvement, les électrons liés doivent (physiquement) se translater avec l'un ou l'autre des noyaux et donc se translater par rapport au CMN: les états adiabatiques Ψ_{Kel} ne tiennent pas compte de cette translation (on parle d'ORBITALES (ou d'états) MOLECULAIRES STA-

TIQUES). Pour éliminer cette inexactitude, les états électroniques de base ne devraient pas être adiabatiques, mais devraient présenter une certaine dépendance explicite en $\vec{V}$ (orbitales ou états moléculaires dynamiques).

Bates-Mac Carrol (1958) ont proposé de remplacer la base $\{\Psi_{K\ell}(r,R)\}$ par $\{\Psi_{K\ell}(r,R)\exp(+\frac{i}{\hbar}m\vec{V}^{\pm}.\vec{r})\}=\{\Psi_K^{dyn}\}$ où $\vec{V}^{\pm}=\pm\frac{M_{A(B)}}{M_A+M_B}\vec{V}$ selon que l'électron "appartient à B ou A" (c'est à dire que $\Psi_{K\ell\ell}$ se dissocie en (B + e)+A ou B + (A + e)). Dans le cas de systèmes homonucléaires, il faut symétriser $\Psi_K^{dyn.}$ de façon à ce qu'elle ait la propriété "g", "u": $\Psi_A(K,\vec{r}_A)$ et $\Psi_B(K,\vec{r}_B)$ sont dégénérés et il leur correspond les états stationnaires statiques: $\Psi_{Kg(u)}=\frac{\Psi_A(K)\pm\Psi_B(K)}{\sqrt{2}}$

réciproquement $\Psi_{A,B}(K)=\frac{\Psi_{Kg}\pm\Psi_{Ku}}{\sqrt{2}}\Rightarrow$ dynamiquement :

$$\left.\begin{aligned}\Psi_A^{dyn}(K)&=\frac{(\Psi_{Kg}+\Psi_{Ku})}{\sqrt{2}}.\exp\left(-\tfrac{i}{\hbar}m_r\tfrac{\vec{V}}{2}.\vec{r}\right)\\ \Psi_B^{dyn}(K)&=\frac{(\Psi_{Kg}-\Psi_{Ku})}{\sqrt{2}}.\exp\left(+\tfrac{i}{\hbar}m_r\tfrac{\vec{V}}{2}.\vec{r}\right)\end{aligned}\right\}\Rightarrow\Psi_{Kg(ou\,u)}^{dyn}=\frac{\Psi_A^{dyn}(K)\pm\Psi_B^{dyn}(K)}{\sqrt{2}}=\frac{1}{2}\left[(\Psi_{Kg}+\Psi_{Ku})e^{-i\frac{m_r\vec{V}.\vec{r}}{2\hbar}}\pm(\Psi_{Kg}-\Psi_{Ku})e^{+i\frac{m_r\vec{V}.\vec{r}}{2\hbar}}\right]$$

d'où $\Psi(\vec{r},\vec{R})=\sum_K\left[\Psi_{Kg}^{dyn}\chi_{Kg}(\vec{R})+\Psi_{Ku}^{dyn}\chi_{Ku}(\vec{R})\right]$ (24)

Ainsi les fonctions dynamiques sont solutions propres de : $H_{e\ell}-(1/2\mu_{AB})\nabla_R^2$ avec un comportement asymptotique correct quelque soit $\vec{V}$ (pour $R\to\infty$) (et comme les fonctions statiques, $\forall$ R pour $\vec{V}=0$); plus exactement, on représente correctement l'état initial, car s'il y a eu collision inélastique (par exemple échange de charge non résonnant), la vitesse relative finale est différente de $\vec{V}$ c'est à dire qu'il correspond une vitesse finale $\neq$ (et un facteur de translation $\neq$) selon l'état K final. Quoiqu'il en soit (même pour un facteur de translation il faut renormaliser les fonctions qui ne sont plus solutions propres de H_{el}), une difficulté surgit: les orbitales statiques sont choisies orthogonales entre elles; dès lors les orbitales dynamiques ne le sont pas:

si $\int\Psi_K^*\Psi_{K'}\,d\vec{r}=\delta_{KK'}$, $\int\Psi_K^{dyn*}\Psi_{K'}^{dyn}\,d\vec{r}=\int\Psi_K^*\Psi_{K'}\,d\vec{r}=\delta_{KK'}$ (sans échange et en faisant $V_K=V_{K'}$)

mais $\int\Psi_K^{dyn*}\Psi_{K'}^{dyn}\,d\vec{r}=\int\Psi_K^*\Psi_{K'}\left[\exp\left(-i\frac{m_r}{\hbar}\frac{M_A}{M_A+M_B}\vec{V}_K.\vec{r}+i\frac{m_r}{\hbar}\frac{M_A}{M_A+M_B}\vec{V}_{K'}.\vec{r}\right)\right]d\vec{r}\neq\delta_{KK'}$ (sans échange, $V_K\neq V_{K'}$)

$$\int\Psi_K^{dyn*}\Psi_{K'}^{dyn}\,d\vec{r}=\int\Psi_K^*\Psi_{K'}\left[\exp\left(-i\frac{m_r}{\hbar}\frac{M_A}{M_A+M_B}\vec{V}_K.\vec{r}-i\frac{m_r}{\hbar}\frac{M_B}{M_A+M_B}\vec{V}_{K'}.\vec{r}\right)\right]d\vec{r}\neq\delta_{KK'}\quad\text{(avec échange, }\forall V_K,V_{K'})$$

Ces non-orthogonalités dues à l'existence d'exponentielles, fonction de $\vec{V}_K$, avec des signes différents pour l'exposant, rendent difficiles la recherche d'équations du type (11) pour les coefficients $\chi_K(\vec{R})$. Le principal défaut des facteurs de translation électronique précédents est de "forcer" l'électron à appartenir à A ou B, même pour R petit, ce qui est contraire à l'image moléculaire où l'électron n'appartient ni à A, ni à B, mais est mis en commun. On a donc cherché des facteurs de translation plus raffinés en multipliant le produit $\vec{V}.\vec{r}$ pour une fonction $f(\vec{r},\vec{R})$.

Donnons la forme des équations différentielles qui remplacent (11) quand les fonctions de bases choisies sont les fonctions (22). On part de $T_{C.M}$ donné par la relation (4) dans laquelle on élimine l'énergie de corrélation électronique:

Appliquant : $(H-E)=\left(T_\nu+H_{e\ell}+\frac{Z_AZ_B}{R}-E\right)$ à: $\Psi=\sum_n\Psi_n^{dyn}.\chi_n=\sum_n\Psi_n(\vec{r}\vec{R})\exp\left(i\frac{m\vec{V}_n.\vec{r}}{2\hbar}f(\vec{r},\vec{R})\right).\chi_n(\vec{R})$

et prémultipliant par : $\langle\Psi_m^{dyn}|=\langle\Psi_m\exp(f_m)|$ où on pose : $f_m=i\,m\frac{\vec{V}_m.\vec{r}}{2\hbar}f(\vec{r},\vec{R})$

on obtient l'équation générale suivante, valable quelquesoit la forme des fonctions électroniques de base choisies, et qui généralise le système (11) :

$$\left[T_\nu+\frac{Z_AZ_B}{R}-E+\frac{1}{\langle\Psi_me^{f_m}|\Psi_me^{f_m}\rangle}.\left\{\langle\Psi_me^{f_m}|T_\nu|\Psi_me^{f_m}\rangle+\langle\Psi_me^{f_m}|H_{e\ell}|\Psi_me^{f_m}\rangle-\frac{\hbar^2}{\mu}\langle\Psi_me^{f_m}|\vec{\nabla}_R|\Psi_me^{f_m}\rangle.\vec{\nabla}_R\right\}\right]\chi_m$$

$$=\frac{-1}{\langle\Psi_me^{f_m}|\Psi_me^{f_m}\rangle}.\sum_{n\neq m}\left[\langle\Psi_me^{f_m}|\Psi_ne^{f_n}\rangle\left(T_\nu+\frac{Z_AZ_B}{R}-E\right)+\langle\Psi_me^{f_m}|T_\nu|\Psi_ne^{f_n}\rangle+\langle\Psi_me^{f_m}|H_{e\ell}|\Psi_ne^{f_n}\rangle-\right.$$

$$\left.-\frac{\hbar}{\mu}\langle\Psi_me^{f_m}|\hbar\vec{\nabla}_R|\Psi_ne^{f_n}\rangle.\vec{\nabla}_R\right]\chi_n\qquad(25)$$

Les termes du premier membre de (25), excepté $T_\nu - E_n$, constituent le potentiel internucléaire "effectif". Ils vont contenir des termes en $\nabla_r f_m$, $\nabla_r^2 f_m$ (par H_{el}) et en $\nabla_R f_m$, $\nabla_R^2 f_m$ (par T_ν et $\hbar\vec{\nabla}_R$). La principale complication due à l'introduction des facteurs de translation électronique est l'apparition de termes imaginaires dans le potentiel "effectif".

Conditions que la fonction $f(\vec{r},\vec{R})$ doit remplir .(Schneidermann-Russek)

-Comportement asymptotique correct: Si, quand $R\to\infty$, l'électron est sur A, il faut: $f \to -1$
" " " " B, " : $f \to +1$

-Si $R\to 0$, l'électron n'appartient ni à A, ni à B. Il faut donc que : $\lim_{R\to 0} f = 0$.

-Le premier terme du second membre est nul si on choisit une base d'états dynamiques orthonormés : $\langle \psi_m e^{f_m} | \psi_n e^{f_n} \rangle$

f doit avoir la même forme quelquesoit ψ_n de sorte que : $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn} \Rightarrow \langle \psi_m^{dyn} | \psi_n^{dyn} \rangle = \delta_{mn}$

-Quand on tend vers R=0, l'effet du aux termes dépendant de la vitesse doit décroître. Il faut donc que toutes les dérivées de la fonction f restent petites à cette limite.

Citons quelques formes de $f(\vec{r},\vec{R})$ qui satisfont aux conditions précédentes:

-Russek-Schneidermann: $f = \dfrac{\cos\Theta(\vec{R},\vec{r})}{1+(a/R)^2}$ a est la distance sur laquelle l'électron "voit" essentiellement l'atome-unité.

-Thorson-Levy II ; $f = \dfrac{r_A^2 - r_B^2}{r_A^2 + r_B^2}$ (forme utilisée dans l'étude de l'ionisation lors de collisions $H^+ + H$)

-Thorson (1965): Supposant qu'une vitesse classique $\vec{V}(R)$ peut être définie pour chaque R, Thorson considère sa partie radiale $V_R(R)$ et montre que le facteur de translation radial $\exp.(\pm m\vec{V}_R.\vec{r}/2\hbar)$, $\pm$ selon que l'électron est "sur A" ou "sur B", peut se mettre approximativement sous la forme unique $\exp.(imV_R(R)r/2\hbar)$, le signe du scalaire $V_R(R)$ étant alors relié au caractère "entrant" ou "sortant" de l'électron, caractère directement associé, dans un développement en ondes partielles, à la partie entrante ou sortante de la fonction d'onde nucléaire. En ce qui concerne la forme de $V_R(R)$, signalons simplement qu'elle est liée au mouvement nucléaire sur des courbes de potentiel "électro-rotationnelles", potentiels contenant des termes d'énergie centrifuge du type $\ell(\ell+1)/2\mu R^2$, les fonctions d'ondes "électroniques" correspondantes étant , avec T_ν donné par (15) , des fonctions propres de : $H_{el} + T_\nu -$ (partie radiale de T_ν)

Nous négligerons les facteurs de translation électronique dans l'étude de la collision $H_e^+ + H_e$ à basse énergie ($E \lesssim 1$KeV) pour la raison suivante:

Considérons deux états moléculaires ψ_{iel} et ψ_{jel} de même parité avec des facteurs de translation du type utilisé par Thorson $\exp\left(\pm im|\vec{V}_R^{\,i}(R)|r\right)$. L'intégrale $\langle \psi_i^{dyn} | \psi_j^{dyn} \rangle$ est une somme d'intégrales de la forme:

$$\int \psi_i^{*s}\psi_j^{s} \exp\left(\pm im\frac{V_R^j - V_R^i}{2\hbar}r\right)d\tau_{el} \quad , \quad \int \psi_i^{*s}\psi_j^{s} \exp\left[\pm im\frac{V_R^i + V_R^j}{2\hbar}r\right]d\tau_{el}$$

On peut associer aux exposants une longueur d'onde : $\lambda = \dfrac{h}{m\left(\frac{V_R^j+V_R^i}{2}\right)}$, $\lambda = \dfrac{h}{m\left(\frac{V_R^j-V_R^i}{2}\right)}$

Si λ est suffisamment grand, l'exponentielle : $e^{\pm i\frac{r}{\lambda}}$ est pratiquement constante sur la région de r où $\psi_i^{*s}\psi_j^{s} \neq 0$ et l'orthogonalisation n'est pas détruite. Cherchons donc les limites inférieures de λ c'est à dire les limites supérieures de $V_R^j \pm V_R^i$

. $V_R^j + V_R^i$ est maximum à R grand et est lié à l'énergie des collisions: $\frac{1}{2}\mu_{AB}V^2$
Pour E = 1 KeV, on obtient $\lambda_{min} = 22$ Å

. $V_R^j - V_R^i$ est maximum au voisinage des points tournants (où l'écart des niveaux d'énergie potentielle est le plus grand (à cause de la promotion)). Pour
$\Delta E_{ij} = 80$ eV , $\lambda_{min} \sim 160$ Å

On peut donc négliger la translation électronique en première approximation.

Un autre argument est le suivant:

L'énergie cinétique de translation de l'électron /$_{CMN}$ est $\mathcal{E} = \frac{1}{2} m (\frac{V}{2})^2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{m}{\mu_{AB}}\cdot\mu_{AB}V^2\cdot\frac{1}{4} = \frac{1}{4}\frac{m}{\mu_{AB}}E$.

Si E = 1 KeV, $\mathcal{E} \sim \frac{1}{16}$ eV. Supposons qu'en un point de croisement de deux courbes d'énergie potentielle, il y ait échange de charge. L'énergie potentielle statique ne change pas mais pour changer de noyau, l'électron doit inverser son impulsion de translation. Il est donc nécessaire que l'énergie de liaison soit supérieure à l'énergie $\mathcal{E}$, sinon, l'échange de charge pourra se traduire par une ionisation. Ceci a conduit Thorson à introduire la notion d'états "statiquement liés" mais "dynamiquement inclus dans le continuum". Pour He_2^+ et $E \lesssim 1$ KeV, on peut négliger l'ionisation associée à l'échange de charge et supposer égales les sections efficaces d'excitation directe et d'excitation avec échange.

INTERACTION SPIN-ORBITE

Jusqu'à présent nous avons supposé que l'Hamiltonien est indépendant du spin c'est à dire que nous avons négligé l'interaction (d'origine relativiste) spin-orbite devant l'interaction électrostatique. Ceci est parfaitement justifié pour les molécules faites d'atomes légers pour lesquelles le couplage L, S est valable: pour de telles molécules, les nombres quantiques Σ (Projection de $\vec{S}$ sur $\vec{R}$) et Λ sont bien définis. On peut alors calculer l'énergie d'interaction spin-orbite par perturbation du deuxième ordre (Un niveau 2S + 1 fois dégénéré se désintègre: $U_K(R) = f(\Sigma)$. Landau les appelle "interactions spin-axe". Pour une molécule légère, le type de couplage correspond au "cas b" de Hund: interaction spin-axe petite par rapport aux distances entre niveaux de rotation (M petit $\Rightarrow \hbar^2\ell^2/2MR^2$ grand); qui plus est, plus le nombre quantique de rotation est grand, plus l'écart entre niveaux de rotation est grand et plus le cas b s'applique, $\forall M$; enfin, pour des termes $\Lambda = 0$, on a toujours le cas b).

Condon et Shortley expriment l'interaction relativiste dans un atome à deux électrons sous la forme:

$$\left\{\xi(\vec{r}_1)\,\vec{L}_1.\vec{S}_1 + \xi(\vec{r}_2)\,\vec{L}_2.\vec{S}_2\right\} - \left\{\frac{e^2}{\mu c^2}\left[\frac{(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\wedge(\vec{v}_1-\vec{v}_2)}{r_{12}^3} - \frac{1}{2}\frac{(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\wedge\vec{v}_1}{r_{12}^3}\right].\vec{S}_1 + \frac{e^2}{\mu c^2}\left[\frac{(\vec{r}_2-\vec{r}_1)\wedge(\vec{v}_2-\vec{v}_1)}{r_{12}^3} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{2}\frac{(\vec{r}_2-\vec{r}_1)\wedge\vec{v}_2}{r_{12}^3}\right].\vec{S}_2\right\} + \left\{\frac{e^2}{\mu^2c^2}.\frac{\vec{S}_1.\vec{S}_2\; r_{12}^2 - 3\vec{S}_1.(\vec{r}_2-\vec{r}_1)\vec{S}_2.(\vec{r}_2-\vec{r}_1)}{r_{12}^5}\right\}$$

Le premier crochet est l'interaction spin-orbite de chaque électron dans le champ du noyau: $\xi(\vec{r}_1) = \frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r_1}\frac{\partial U(r_1)}{\partial r_1}$ où $U = -\frac{Ze^2}{r_1}$

Le deuxième crochet est l'interaction de chaque électron dans le champ de l'autre électron (couplage spin-autre orbite) (Heisenberg 1926) et le troisième crochet est le couplage spin-spin. Notons qu'en regroupant les facteurs de $\vec{L}_1.\vec{S}_1$, on a:

$$\vec{L}_1.\vec{S}_1\;\left(e^2/\mu c^2\right)\left(\frac{Z}{r_1^3} - \frac{1}{2r_{12}^3}\right)$$

Autrement dit, une partie du couplage spin-autre orbite a pour effet de compenser l'effet dû à un noyau nu, ce qui conduit en général à remplacer $U = -\frac{Ze^2}{r_1}$ par le champ self-consistent quand on {simplifie} l'interaction spin-orbite à la forme {limite} du premier crochet. Notons qu'on peut encore remplacer $\vec{L}_1.\vec{S}_2 + \vec{L}_2.\vec{S}_1$ par $\vec{L}.\vec{S} = \sum_{i=1,2}\vec{L}_i.\vec{S}_i$; [$(\vec{L}_1.\vec{S}_2 + \vec{L}_2.\vec{S}_1)\,f(\vec{r}_1.\vec{r}_2)$ ne couple pas deux configurations différentes]. Dans l'approximation des "noyaux fixes" (négligeant l'interaction spin-spin qui intervient dans les triplets et décroît vite avec Z), en généralisant l'expression précédente, on obtient pour une molécule diatomique :

$$\mathcal{H}_{sp\text{-}o} = \frac{\alpha^2}{2}\sum_i\left[\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\vec{\ell}_{iA}.\vec{s}_i + \frac{Z_B}{r_{iB}^3}\vec{\ell}_{iB}.\vec{s}_i\right] - \frac{\alpha^2}{2}\sum_{i\neq j}\left[\frac{1}{r_{ij}^3}\left(\vec{r}_{ij}\wedge\vec{p}_i\right).(\vec{s}_i + 2\vec{s}_j)\right]$$

$$= \frac{\alpha^2}{2}\sum_i\left[\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\vec{\ell}_{iA}.\vec{s}_i + \frac{Z_B}{r_{iB}^3}\vec{\ell}_{iB}.\vec{s}_i\right] - \frac{\alpha^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{r_{ij}^3}\left[\vec{r}_{ij}\wedge(\vec{p}_i - 2\vec{p}_j)\right].\vec{s}_i$$

où $\vec{\ell}_{iK} = \vec{r}_{iK}\wedge\vec{p}_i$, $\vec{r}_{iK}$ = vecteur du noyau K = A,B à l'électron i, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

On peut, comme pour les atomes, remplacer d'une manière presque rigoureuse $\mathcal{H}_{sp\text{-}o}$ par un Hamiltonien monoélectronique $\mathcal{H}'_{sp\text{-}o} = \sum_i\left(f_A(\vec{r}_{iA})\,\vec{\ell}_{iA}.\vec{s}_i + f_B(\vec{r}_{iB})\,\vec{\ell}_{iB}.\vec{s}_i\right)$ puis transformer les moments cinétiques / à deux centres différents A et B en moments par rapport à un centre (le CMN).

Montrons-le: $\vec{r}_{iA} = \vec{r}_i + \frac{M_B}{M_A+M_B}\vec{R}$, $\vec{r}_{iB} = \vec{r}_i - \frac{M_A}{M_A+M_B}\vec{R}$

$$\mathcal{H}_{sp\text{-}o} = \frac{\alpha^2}{2}\sum_i\left[\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\left\{\left(\vec{r}_i + \frac{M_B}{M_A+M_B}\vec{R}\right)\wedge\vec{p}_i\right\}.\vec{s}_i + \frac{Z_B}{r_{iB}^3}\left\{\left(\vec{r}_i - \frac{M_A}{M_A+M_B}\vec{R}\right)\wedge\vec{p}\right\}.\vec{s}_i - \sum_{j\neq i}\frac{1}{r_{ij}^3}(\vec{r}_i-\vec{r}_j)\wedge(\vec{p}_i-2\vec{p}_j).\vec{s}_i\right]$$

$$= \frac{\alpha^2}{2}\sum_i\left[\left(\frac{Z_A}{r_{iA}^3} + \frac{Z_B}{r_{iB}^3} - \sum_j\frac{1}{r_{ij}^3}\right)\vec{r}_i\wedge\vec{p}_i + \left(\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\frac{M_B}{M_A+M_B} - \frac{Z_B}{r_{iB}^3}\frac{M_A}{M_A+M_B}\right)\vec{R}\wedge\vec{p}_i + \right.$$

$$\left. + \left\{\sum_j\frac{1}{r_{ij}^3}\left(\vec{r}_j\wedge[\vec{p}_i - 2\vec{p}_j]\right) + \sum_j\frac{1}{r_{ij}^3}\left(\vec{r}_i\wedge 2\vec{p}_j\right)\right\}\right].\vec{s}_i$$

Etudions les désintégrations des niveaux (ou les transitions qui peuvent avoir lieu entre les niveaux d'ordre 0 relativement à $\mathcal{H}_{sp\text{-}o}$) sous l'effet de cet opérateur.

Cas des doublets $^2\Sigma$: ils restent non désintégrés, même si l'on tient compte des interactions spin-orbite ou spin-spin quelque soit l'ordre de la théorie des perturbations (théorème de Kramers).

Le premier terme s'écrit: $\sum_i \xi(r_i, r_{ij})(\vec{r_i} \wedge \vec{p_i}).\vec{s_i} = \sum_i \xi_i \vec{l_i}.\vec{s_i}$
c'est le couplage spin-orbite, somme d'opérateurs monoélectroniques en remplacant les termes en r_{ij} par une valeur moyenne $r_{ij}=f(r_i)$; $f(r_i)$ dépend de Z_A et Z_B .

Le deuxième terme: $\sum_i \left(\frac{Z_A}{r_{iA}^3}\frac{M_B}{M_A+M_B} - \frac{Z_B}{r_{iB}^3}\frac{M_A}{M_A+M_B}\right)(\vec{R}\wedge\vec{p_i}).\vec{s_i} = \sum_i \eta_i.(\vec{R}\wedge\vec{p_i}).\vec{s_i}$
c'est le couplage spin-axe: $f(Z_A, Z_B)$ par η_i ; c'est encore une somme d'opérateurs monoélectroniques.

Le troisième terme fait intervenir des opérateurs relatifs à des électrons différents (il n'est pas monoélectronique) et ne dépend pas de Z_A, Z_B. On conçoit que l'interaction spin-orbite et spin-axe étant proportionnelle à Z_A , $Z_B$est faible pour les molécules He_2^+.

Ainsi: $\mathcal{H}_{sp-o} = \sum_i \left\{\xi_i \vec{l_i}.\vec{s_i} + \eta_i(\vec{R}\wedge\vec{p_i}).\vec{s_i}\right\} + \sum_i \left(\sum_{j\neq i} \frac{1}{r_{ij}^3}\vec{r_j}\wedge(\vec{p_i}-2\vec{p_j}) + \frac{1}{r_{ij}^3}\vec{r_i}\wedge 2\vec{p_j}\right).\vec{s_i}$

$\vec{R}$ étant sur l'axe ζ : $(\vec{R}\wedge\vec{p_i}).\vec{s_i} = (\vec{p_i}\wedge\vec{s_i}).\vec{R} = (p_{i\xi}\, s_{i\eta} - p_{i\eta}\, s_{i\xi})R$

Introduisant les opérateurs : $p_{i\pm} = p_{i\xi} \pm i\, p_{i\eta}$, $s_{i\pm} = s_{i\xi} \pm i\, s_{i\eta}$ on a:

$\mathcal{H}'_{sp-o} = \mathcal{H}_{sp-o} - (\text{opérateurs biélectroniques}) = \sum_i \xi_i\left(\frac{1}{2}l_{i+}s_{i-} + \frac{1}{2}l_{i-}s_{i+} + l_{i\xi}s_{i\xi}\right) + \sum_i \eta_i(p_{i+}s_{i-} - p_{i-}s_{i+})R$

Cet opérateur ne commute pas avec $L_\xi = \sum_i l_{i\xi}$ mais seulement avec $L_\xi + S_\xi$, seul opérateur dont la valeur propre soit définie et qui s'écrit: $\Omega = \Lambda + \Sigma$.
L'opérateur $\mathcal{H}'_{sp-o}$ est diagonal en Ω . Pour une valeur donnée de Λ , il existe 2S + 1 valeurs de Σ d'où Ω prend les valeurs : $\Lambda+S, \cdots \Lambda-S$.
Négligeons les opérateurs biélectroniques.
Supposant la fonction d'onde écrite sous forme de déterminant de Slater (c.f annexe B.) de spins-orbitales Φ_i , on a:

$$l_{i\xi}\,\Phi_i = \lambda_i \Phi_i \quad , \quad s_{i\xi}\,\Phi_i = \pm\tfrac{1}{2}\Phi_i$$

De plus $\hat{\sigma}_v l_{i\xi} = -\, l_{i\xi}$ (la réflexion change le signe du moment). Etudions d'abord le couplage spin-orbite .

L_z est inclu dans une représentation du type Σ_g^- : Ses éléments matriciels sont non nuls pour des transitions $g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$, $+ \leftrightarrow -$ et $\Delta\Lambda = 0$ (Le caractère + ou - n'a de sens que pour les états Σ ; seule l'interaction avec la rotation nucléaire et le couplage spin-orbite à un ordre supérieur à 1 lève la double dégénérescence des états $\Pi, \Delta, \cdots$)

$l_{i+}s_{i-}$ appliqué à $\|\Phi_1 \cdots \Phi_i \cdots \Phi_n\|$ donne un état où $\begin{cases}\lambda_i \to \lambda_i+1 \\ s_i \to s_i-1\end{cases}$ c.a.d un couplage: $|\Lambda,\Sigma,\Omega\rangle \to |\Lambda+1,\Sigma-1,\Omega\rangle$

$l_{i-}s_{i+}$ " " " $\begin{cases}\lambda_i \to \lambda_i-1 \\ s_i \to s_i+1\end{cases}$ " $|\Lambda,\Sigma,\Omega \to |\Lambda-1,\Sigma+1,\Omega\rangle$

$l_{i\xi}s_{i\xi}$ " " " $\begin{cases}\lambda_i \to \lambda_i \\ s_i \to s_i\end{cases}$ " $|\Lambda,\Sigma,\Omega,K\rangle \to |\Lambda,\Sigma,\Omega,K'\rangle$

Ainsi par exemple , $\mathcal{H}_{sp-o}$ peut coupler $^2\Sigma_g^+$ et $^4\Pi_g$.

Passant au couplage spin-axe , on a les mêmes règles de sélection mais l'opérateur $\vec{p_i}$ est polaire et induit des transitions $g \leftrightarrow u$; p_z est inchangé par réflexion et donc induit des transitions $+ \leftrightarrow +$, $- \leftrightarrow -$). En ce qui concerne les opérateurs $l_\mp$, $s_\mp$ comme ils n'ont d'éléments matriciels differents de zéro qu'entre états de Λ différents, le problème de la règle de sélection $+ \leftrightarrow$ (+ ou -) ne se pose pas puisqu'ils n'induisent pas de transitions $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ et que par ailleurs tout état Π , Δ contient deux composantes + et - dégénérées .

BIBLIOGRAPHIE (Annexe A)

- N.F. MOTT, H.S.W. MASSEY, Theory of atomic collisions (Clarendon Press-Oxford) 1965.

- Etats moléculaires adiabatiques:
  . LANDAU-LIFCHITZ, Mécanique quantique (Editions Mir-Moscou) 1962;
  . G. HERZBERG, Molecular Spectra and molecular structure I, chapitres 5,6 (Van Nostrand Company-Princeton)

- Méthodes PSS:
  D.R. BATES, H.S.W. MASSEY, STEWART, Proc. Roy. Soc. (London) A 216 437 (1953).

- Etats "diabatiques" ou "quasi-diabatiques":
  . W. LICHTEN, Phys. Rev. 131 229 (1963),
  . F.T. SMITH, Phys. Rev. 179 111 (1969),
  . V. SIDIS, H. LEFEBVRE-BRION, J. Phys. B 4 1040 (1971),
  . S.A. EVANS, J.S. COHEN, NEAL, F. LANE, Phys. Rev. A 4 2235 (1971).

- Facteurs de translations électroniques:
  . THORSON, J. of Chem. Phys. 42 3878 (1965),
  . BATES, Mc CARROL, Proc. Roy. Soc. A 245 175 (1958),
  . THORSON, LEVY II, Phys. Rev. 181 230 (1969),
  . SCHWEIDERMANN, RUSSEK, Phys. Rev. 181 321 (1969).

ANNEXE B.

METHODE DE CONSTRUCTION DES COURBES DE POTENTIEL, DIABATIQUES , DES ETATS EXCITES. APPLICATION AUX ETATS DE H_{e2}^+ SE DISSOCIANT VERS $H_e^+(1s) + H_e(1s,nl)$

I.- MODELE DES ORBITALES MOLECULAIRES (O.M)

L'approximation des O.M (Hund-Mulliken) suppose les électrons "indépendants"entre eux, leur mouvement étant celui d'un électron unique dans le champ des deux noyaux et le champ moyen des autres électrons. On obtient ainsi un ensemble d'états individuels possibles pour chaque électron $\{\psi_i , \varepsilon_i(R)\}$ et les différents étatsde la molécule à n électrons s'obtiennent en plaçant chaque électron j dans un état individuel donné i : On définit ainsi une configuration dont la fonction d'onde est le produit des états $\psi_{j_i}(r_j)$ supposés sans interaction et l'énergie une somme des énergies $\varepsilon_i(R)$. Le principe de Pauli limite le nombre d'électrons occupant une O.M donnée (2 pour une orbitale non dégénérée σ , 4 pour une orbitale dégénérée $\pi, \delta, \ldots$) . La fonction d'onde totale électronique (spin compris) doit être antisymétrisée de façon à rendre les électrons indiscernables: Le produit des $\psi_{j,i}$ est remplaçé par un déterminant. Enfin ,si plus d'une O.M est incomplètement remplie, on sera amené à faire des combinaisons linéaires de tels déterminants qui soient fonctions propres de S^2 où S est le spin électronique total.

Le modèle des O.M est ainsi une généralisation au cas moléculaire du modèle en couches d'un atome; de même que l'atome d'hydrogène sert de modèle de base pour la construction des états des atomes à n électrons, l'ion moléculaire H_2^+ sert de modèle pour l'étude des molécules diatomiques.

I.-1 . Diagramme de corrélation et courbes de potentiel de H_2^+.

L'équation de Schrödinger d'un électron dans le champ de deux protons fixes A et B s'écrit : $\nabla^2\psi + 2\left(E + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi = 0$ (en unités atomiques $a_o = \hbar^2/me^2$, $E_o = \frac{me^4}{\hbar^2}$)

Cette équation est séparable en coordonnées elliptiques (Burrau):

$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{R}$, $1 \leq \lambda \leq \infty$; $\mu = \frac{r_2 - r_1}{R}$, $-1 \leq \mu \leq +1$; $\varphi \in [0, 2\pi]$

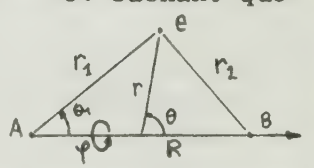
φ étant l'angle de rotation autour de l'axe $\vec{R}$; posant $\psi = X(\lambda).Y(\mu).e^{im\varphi}$ et sachant que

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda} + \frac{\partial}{\partial\mu}(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}\right] - 4\frac{1}{R^2[\lambda^2-1][1-\mu^2]}\cdot\partial^2/\partial\varphi^2$$

on obtient pour X et Y les équations :

$$\frac{d}{d\lambda}\left[(\lambda^2-1)\frac{dX}{d\lambda}\right] + \left[\frac{ER^2}{2}\lambda^2 + 2R\lambda + A - \frac{m^2}{\lambda^2-1}\right] X = 0$$

$$\frac{d}{d\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{dY}{\mu}\right] + \left[-\frac{ER^2}{2}\mu^2 - A - \frac{m^2}{1-\mu^2}\right] Y = 0$$



A est le paramètrede séparation, m est le nombre quantique magnétique de module λ (qui se conserve quel que soit R).

L'intégration numérique de ces équations (Bates-Reid) donne l'énergie électronique pour différentesvaleurs de R considéré comme un paramètre.

Chaque niveau est caractérisé par trois nombres quantiques m, n_λ , n_μ , les deux derniers définissant les nombres de zéros des fonctions $X(\lambda)$, $Y(\mu)$. Comme ces trois nombres sont liés à des fonctions de variables différentes, si deux niveaux $\varepsilon_1(R)$, $\varepsilon_2(R)$ sont différents par les valeurs des deux nombres quantiques n_λ , n_μ ils peuvent se croiser pour certaines valeurs de $R=R_x$ même si ils sont doués de la même symétrie(même |m| et même symétrie "g" ou "u" quand $Z_A=Z_B$).

L'intégration numérique donne automatiquement les niveaux en R=O (resp. $R=\infty$) qui coïncident avec ceux de l'atome-unité H_e^+ (resp. avec ceux de l'atome H totalement séparé de l'ion H^+). Néanmoins ces niveaux atomiques sont dégénérés en l et m , ceci aux deux limites R=O et $R=\infty$, et on ne peut déterminer par comparaison des énergies les valeurs de l associées à un niveau (n_λ, n_μ, m). Or H_2^+ devra nous servir de modèle pour un problème à n électrons (H_{e2}^+ par exemple) où, si le hamiltonien reste monoélectronique , le champ vu par un électron n'est plus $1/r_1 + 1/r_2$ mais un champ self-consistant pour lequel l'équation de Schrödinger n'est plus séparable et donc où n_λ , n_μ ne sont plus définis. Par contre , dans les limites R=O et $R=\infty$,chaque électron sera caractérisé par (n,l,m) à la même approximation des électrons indépendants et la corrélation entre R=O et $R=\infty$ se fera directement entre (n_s, l_s, m),nombres quantiques de l'atome "séparé", et (n_u, l_u, m),nombres quantiques de l'atome-unité, sans passer par l'intermédiaire de (n_λ, n_μ, m) qui ont perdu leur sens. Il est donc intéressant de trouver auparavant la correspondance $(n_u, l_u, m) \longleftrightarrow (n_s, l_s, m)$ dans le cas résolvable de H_2^+ en vue de construire ultérieurement le diagramme de corrélation des systèmes multiélectroniques.En résumé, pour H_2^+,trois nombres quantiques définissent l'état $\forall$ R,alors que pour un système multiélectronique, un

seul nombre ,m, définit l'état $\forall$ R, deux autres le définissant à la limite R=O (n_u,l_u) ou à la limite R=∞ (n_s,l_s).

Les relations entre (n_χ,n_μ,m) et (n_u,l_u,m) d'une part, entre (n_χ,n_μ,m) et (n_s,l_s,m) d'autre part, se déduisent de la loi de conservation du nombre de surfaces nodales de la fonction propre d'un état quand le paramètre R varie (Morse-Stückelberg). Ici, n_χ (resp. n_μ,m) est le nombre de zéros de la fonction propre unidimensionnelle X(χ) (resp. Y(μ) , $\Phi(\varphi)$) pour la variable χ (resp. μ , φ) .

Dans l'atome-unité, les trois coordonnées indépendantes sont (r,θ,φ) et une fonction propre s'écrit: $\Psi_{A.u} = e^{im\varphi} P_{l_u}^{|m|}(\cos\theta).\left(\frac{2r}{n_u}\right)^{l_u} e^{-r/n_u}. L_{n_u-l_u-1}^{2l_u+1}\left(\frac{2r}{n_u}\right)$

Le nombre de zéros associés à θ est celui du polynôme de Legendre : $l_u - |m| = n_\theta$

Le nombre de zéros associés à r est celui du polynôme de Laguerre : $n_u - l_u - 1 = n_r$

Or, si R$\longrightarrow$0; $\chi \longrightarrow \frac{2r}{R}$, $\mu \longrightarrow \cos\theta$. Autrement dit :

$$\boxed{\begin{array}{l} n_\chi = n_u - l_u - 1 \\ n_\mu = l_u - |m| \end{array}} \qquad (1)$$

Dans la limite des atomes séparés, l'électron est lié soit à A, soit à B; on définit des coordonnées paraboliques :

$\xi_1 = r_1(1 + \cos\theta_1)$, $\eta_1 = r_1(1 - \cos\theta_1)$ centrées sur A , $\xi_1 = r_2(1 - \cos\theta_2)$, $\eta_2 = r_2(1 + \cos\theta_2)$ centrées sur B .

L'électron appartenant aussi bien à A qu'à B ,la fonction d'onde stationnaire est

$\Psi = \chi(\xi_1,\eta_1,\varphi) \pm \chi(\xi_2,\eta_2,\varphi)$, $\chi(\xi,\eta,\varphi) = e^{im\varphi}.L_k^{|m|}(\xi).L_{n_s-k-|m|-1}^{|m|}(\eta).(\xi\eta)^{\frac{m}{2}}.\exp(-\frac{\xi+\eta}{n_s})$

où +ou - correspond à une fonction Ψ symétrique ou antisymétrique dans une réflexion par rapport au plan perpandiculaire à $\vec{R}$ en son milieu et où χ est la fonction propre d'un atome H isolé en coordonnées paraboliques (Landau-Lifchits § 37.); n_s est le nombre quantique principal et k le nombre quantique parabolique .

-Le nombre de zéros associés à ξ est celui du polynôme de Laguerre $L_k^{|m|}(\xi)$: $n_\xi = k$

- " " " " η " " " " $L_{n_s-k-m-1}^{|m|}$: $n_\eta = n_s-k-|m|$

Or si R$\longrightarrow\infty$, $\chi \longrightarrow 1 + \eta_1/R = 1 + \eta_2/R$

$\mu \longrightarrow -1 + \xi_1/R = 1 - \xi_2/R$

Ainsi les surfaces nodales en χ , ellipsoïdes de foyers Aet B , correspondent aux surfaces nodales en η ; les surfaces nodales en μ, hyperboloïdes de foyers A et B , correspondent aux surfacesnodales en ξ . Si n_μ est pair, chaque foyer possède $n_\mu/2$ hyperboloïdes et si n_μ est impair , chaque foyer possédant $n_\mu/2$ hyperboloïdes , il reste une surface nodale : Le plan perpandiculaire à $\vec{R}$ en son milieu, ce dernier cas correspondant à la fonction Ψ antisymétrique qui s'annule pour $\vec{r_1} = \vec{r_2}$. Ainsi :

$$\boxed{\begin{array}{l} n_\chi = n_\eta = n_s - k - |m| - 1 \\ n_\mu/2 = n_\xi = k \quad \text{si } n_\mu \text{ est pair} \\ (n_\mu-1)/2 = n_\xi = k \quad \text{si } n_\mu \text{ est impair} \end{array}} \qquad (2)$$

Combinant (1) et (2) , on obtient la correspondance cherchée :

$$\boxed{\begin{cases} n_s = n_u - \dfrac{l_u - |m|}{2} \\ k = \dfrac{l_u - |m|}{2} \end{cases} \text{si } l_u - |m| \text{ est pair} \quad ; \quad \begin{cases} n_s = n_u - \dfrac{l_u - |m| + 1}{2} \\ k = \dfrac{l_u - |m| - 1}{2} \end{cases} \text{si } l_u - |m| \text{ est impair}} \qquad (3)$$

Ordre des états MO à grande distance internucléaire - Effet Stark linéaire puis quadratique .

Pour R grand, la perturbation due à H_A^+ sur H_B équivaut à celle d'un champ électrique uniforme $\vec{E}$ de direction $\vec{R}$. Si $\vec{d}$ est le moment dipolaire de H_B, la perturbation est

$$V = -\vec{d}.\vec{E} \quad \text{où } |\vec{E}| = e/R^2$$

La valeur moyenne de $|\vec{d}|$,et donc l'énergie de perturbation au premier ordre,est nulle entre états de même parité $I = (-1)^{l_s}$; mais les niveaux de H_B étant accidentellement dégénérés en l_s,on peut former des combinaisons linéaires d'états (n,l_s,m) dégénérés diagonalisant la perturbation V; les valeurs moyennes de $|\vec{d}|$ seront alors différentes de zéro puisque ces C.L contiennent des états de l_s différents. De telles C.L sont justement les fonctions propres de H_B en coordonnées paraboliques. Dès lors , une partie de la dégénérescence est levée au premier ordre en $\vec{E}$ (Landau-Lifchits § 77)

$$\langle \Psi^{B}_{n_\eta n_\xi m} | V | \Psi^{B}_{n_\eta n_\xi m} \rangle = \frac{3}{2} n_s (n_\eta - n_\xi).E \qquad \text{(en unités atomiques)} \qquad (4)$$

Pour n_s donné , la dégénérescence est levée selon les valeurs de $n_\eta - n_\xi$, indépendant de m; d'après la relation (2), $n_s = n_\eta + n_\xi + m + 1$;
- le niveau le plus relevé correspond à $n_\eta = n_s - 1$, $n_\xi = 0$, $|m| = 0$
- le niveau le plus abaissé correspond à $n_\eta = 0$, $n_\xi = n_s - 1$, $|m| = 0$

Néanmoins , pour deux états de même $(n_\eta - n_\xi)$, la dégénérescence en m subsiste; par exemple pour $n_s=3$, les états $(n_\eta=1, n_\xi=1, |m|=0)$ et $(n_\eta=0, n_\xi=0, |m|=2)$ restent dégénérés et il est alors nécessaire de passer à la théorie des perturbations au deuxième ordre en E (Effet Stark Quadratique). Le calcul de perturbation donne (Landau § 77):

$$\underset{\text{(en unités atomiques)}}{\mathcal{E}_{n_\eta,n_\xi,m}} = -\frac{1}{2n_s^2} + \underbrace{\frac{3}{2}n_s(n_\eta-n_\xi)E}_{\text{EFFET STARK LINÉAIRE en } 1/R^1} - \underbrace{\frac{n_s^4}{(4)^2}\left\{17n_s^2 - 3(n_\eta-n_\xi) - 9m^2 + 19\right\}E^2}_{\text{EFFET STARK QUADRATIQUE en } 1/R^4} \qquad (5)$$

Le troisième terme donne la polarisabilité dipolaire α;pour le niveau fondamental $\alpha = 4{,}50\ a_0^3$. Ainsi dans l'exemple précédent, l'état m=2 est relevé par rapport à l'état m=0 .

Lorsque R décroit encore, chaque composante (n_η, n_ξ, m) se dissocie en un état "g" et en un état "u" (gerade et ungerade).Ceci est du à ce que l'électron ne voit plus seulement un champ $\vec{E}$ mais en fait un proton A dans le champ duquel il aurait les mêmes états propres $\Psi^A_{n_\eta,n_\xi,m}$ que ceux qu'il a quand il est isolé avec B. L'état non stationnaire Ψ^A d'énergie identique à celle de Ψ^B pour $R=\infty$, se scinde ainsi en deux états stationnaires:

$$\Psi^{g,u}_{n_\eta,n_\xi,m} = \frac{\Psi^B \pm \Psi^A}{\sqrt{2}}$$

L'écart en énergie de Ψ_g et Ψ_u s'écrit en général $f(R)e^{-\rho R}$ où f(R) est par exemple pour $n_s=1$: $f(R)=C.8R(1+1/2R)$. Ainsi la levée de dégénérescence entre niveaux g et u se manifeste pour des valeurs de R plus petites que celles où l'effet Stark existe déjà.

En ce qui concerne l'ordre des orbitales g et u issues du même m on a :

Si m est pair : $\mathcal{E}_g < \mathcal{E}_u$

Si m est impair : $\mathcal{E}_g > \mathcal{E}_u$

On parle des orbitales $\sigma_g, \pi_u, \delta_g, \ldots$ comme d'orbitales "liantes" et des orbitales σ_u π_g, $\delta_u, \ldots$ comme d'orbitales "antiliantes": Physiquement, une orbitale est liante (resp.antiliante) si elle correspond à une forte (resp.faible) probabilité de présence de l'électron entre les deux noyaux; autrement dit une O.M liante ne doit pas avoir de surfaces nodales entre les deux noyaux et une O.M antiliante en a au moins une.Le nombre de surfaces nodales entre deux noyaux étant donné par $l_u - |m|$, l_u définissant par ailleurs la parité de l'O.M (u ou g), on a par exemple :

$1s\sigma_g$, $2p\pi_u$, $3d\delta_g$, ...,telle que $l_u - |m| = 0$, sont des O.M liantes

$2p\sigma_u$, $3d\pi_g$, ne sont pas liantes car $l_u - |m| = 1$ mais sont moins antiliantes que $3d\sigma_g$ $(l_u - |m| = 2)$ ou $4f\sigma_u$ $(l_u - |m| = 3)$

Ordre des états MO à courte distance internucléaire.

L'ion He^+ , atome-unité de H_2^+ , a des niveaux d'énergie $\mathcal{E}_{n_u} = -Z^2/2n_u^2$ (en u.a) dégénérés en l_u,m (Z=2). Séparant les deux protons , on crée au niveau de l'électron un potentiel perturbateur quadrupolaire , proportionnel à R^2 , c.a.d un champ à symétrie axiale, non uniforme . L'opérateur de perturbation s'écrit sous la forme :

Constante.$(\hat{L}^2 - 3\hat{L}_z)$, la constante ne dépendant que de n_u et l_u.

Le calcul de perturbation au premier ordre donne :

$$\mathcal{E}_{n_u,l_u,m} = -\frac{Z^2}{2n_u^2} - \frac{Z^2}{2n_u^2}\left[\frac{4}{n_u}R^2 \cdot \frac{l_u(l_u+1) - 3m^2}{l_u(l_u+1)(2l_u-1)(2l_u+1)(2l_u+3)}\right] \qquad \text{(en u.a)} \qquad (7)$$

La parité du niveau obtenu est celle de l'atome-unité (cette parité se conservera $\forall$ R), soit $I = (-1)^{l_u}$. On a donc un niveau "g" si l_u est pair , "u" si l_u est impair. On note un tel niveau : $n_u l_u |m|$ où $|m| = \sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma, \ldots$ selon que $m = 0,1,2,3,4,\ldots$

Corrélation

Partons de l'atome H séparé dans un état de nombre quantique principal n_s (par exemple $n_s = 3$) ; on a $n_s = 3 = n_\eta + n_\xi + |m| + 1$, soit $2 = n_\eta + n_\xi + |m|$.

-L'effet Stark linéaire lève la dégénérescence selon $n_\eta - n_\xi$ d'où les niveaux , à partir du moins profond (du moins négatif) :

(n_η, n_ξ, m) : (2,0,0) , (1,0,1) , { (1,1,0) et (0,0,2) } , (0,1,1) , (0,2,0)

-L'effet Stark quadratique lève la dégénérescence des deux niveaux entre { } : Dans l'ordre (0,0,2) puis (1,1,0)

-Puis joue la désintégration g,u . On aura en définitive une série de niveaux
$(n_\eta, n_\xi, m, g \text{ ou } u)$
Ayant n_ξ et m , on en déduit l_u par (3) :
$n_\xi = (l_u - |m|)/2$ pour une fonction symétrique par rapport au plan normal* à $\vec{R}$ en son milieu , soit : $l_u = 2n_\xi + |m|$
$n_\xi = (l_u - |m| - 1)/2$ pour une fonction antisymétrique , soit : $l_u = 2n_\xi + |m| + 1$
Celle des deux valeurs de l_u ainsi trouvée qui est paire (resp.impaire) est à attribuer au niveau g (resp.u) . Enfin n_u est donné par $n_\eta + l_u + 1$
Par exemple : $n_s=3, (n_\eta=1, n_\xi=0, m=1) \Rightarrow \begin{cases} \Pi_g \Longrightarrow l_u=2 \Longrightarrow n_u=4 \\ \Pi_u \Longrightarrow l_u=1 \Longrightarrow n_u=3 \end{cases}$
Il suffit de corréler les niveaux $(n_u, l_u, m, g \text{ ou } u)$ ainsi définis en $R \gg 1/\rho$ (la désintégration g,u est en exp.$(-\rho R)$) aux niveaux $(n_u, l_u, m, g \text{ ou } u)$ définis par (7) pour R très petit . La figure (B.1) résume ces résultats.

Promotion électronique .

On constate que pour chaque O.M : $n_u \gg n_s$. On dit d'une O.M pour laquelle $n_u > n_s$ qu'elle est PROMUE. Particulièrement nettes sont les promotions des O.M :
$\{4f\sigma_u , 5g\sigma_g , 5f\sigma_u, 6h\sigma_u\}$ issues de $n_s=2$ et 3 , $\{6g\sigma_g, 7h\sigma_u, 7i\sigma_g, 8k\sigma_u\}$ issues de $n_s=4$

Considérons $n_s=3$: L'O.M la plus abaissée par effet Stark est $5g\sigma_g$, la plus relevée est $3s\sigma_g$. Inversement , quand R décroit et que la promotion commence à intervenir, c'est $5g\sigma_g$ qui est la plus relevée et $3s\sigma_g$ qui est la plus abaissée. Il résulte de ces deux effets inverses un croisement à grande distance internucléaire (R = 12 u.a) des orbitales σ_g. On retrouve les mêmes caractéristiques pour lescouples $(6h\sigma_u, 4p\sigma_u \leftrightarrow n_s=3)$ $(7i\sigma_g , 4s\sigma_g \leftrightarrow n_s = 4)$, $(7h\sigma_u , 5p\sigma_u \leftrightarrow n_s = 4)$.
Physiquement, la promotion est due à la pénétration des couches atomiques centrées sur H_A^+ et H_B^+ .Mathématiquement, le recouvrement des fonctions $\Psi_A(n,l,m)$ et $\Psi_B(n,l,m)$ accroit l'importance des intégrales d'échange , effet purement quantique, par rapport aux interactions d'origine électrostatique figurant dans le hamiltonien.
A courte distance internucléaire , c'est l'effet quadrupolaire qui joue en sens inverse de la promotion, mais de facon moins nette (notons que des relations du type (7),qui font intervenir lors du calcul de l'énergie perturbée au premier ordre les fonctions d'onde de l'atome-unité,ne peuvent avoir court qu'aux très très courtes valeurs de R : $< 0{,}1$ u.a)
Entre ces deux cas limites (croisements à très grand R et à très petit R), un grand nombre de croisements ont lieu qui sont dus aux différences de promotions des divers niveaux .

* La symétrie par rapport au plan médian ($l_u - |m|$ pair ou impair) provient de celle d'un centre de symétrie (symétrie g,u lors de l'inversion par rapport au milieu de AB des coordonnées électroniques) et d'un axe de symétrie $\vec{R}$ (m est conservé).

Courbes de potentiel de H_2^+.

L'intégration numérique de l'équation de Schrödinger a été faite par Bates et Reid : Si $\Psi = X(\lambda).Y(\mu).\Phi(\varphi)$, on pose :

$$\begin{cases} \Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.\exp(im\varphi) \\ Y(\mu) = \sum_s{}' f_s \cdot P^m_{m+s}(\mu) \quad \text{où : } P^s_{m+s} = \text{fonctions de Legendre; } \sum_s{}' = \sum_{s\,\text{pair}} \text{ ou } \sum_{s\,\text{impair}} \text{ selon } l_u - |m|. \\ X(\lambda) = (\lambda^2-1)^{m/2}(\lambda+1)^\sigma e^{-p\lambda} \sum_{t=0}^{\infty} g_t \xi^t \quad \text{où } \sigma = \frac{R}{\rho} - m - 1 , \ \xi = \frac{\lambda-1}{\lambda+1} , \ p^2 = -\frac{ER^2}{1} \end{cases}$$

L'équation aux valeurs propres en Y est utilisée pour calculer le paramètre de séparation A en fonction de p. Puis l'équation aux valeurs propres en X est utilisée pour calculer R en fonction de p puis de E d'où par inversion : E en fonction de R. On obtient ainsi l'énergie purement électronique à laquelle il faut ajouter la répulsion coulombienne 1/R des noyaux.

Les courbes de potentiel exactes ainsi obtenues (figures B.2,3,4) seront utiles pour l'étude des pseudo-croisements à grande distance internucléaire des niveaux du système H_{e2}^+ qui , pour ces grandes valeurs de R et des niveaux excités, se compose de deux centres de charge Z=1 ($H_e^+(1s)$) et d'un électron excité"externe".

On notera que le croisement entre deux O.M σ_g correspondant au même n_s , la plus promue et l'O.M immédiatement supérieure , se produit pour une distance R donnée par:

$$R = 4(n_s - 1)^2 . a_o \quad (\text{en u.a})$$

Les effets moléculaires (par opposition aux effets Stark qui traduisent l'interaction de deux systèmes atomiques séparés) commencent à se faire sentir pour des distances internucléaires inférieures à :

$$R \simeq 5n_s^2 . a_o$$

Notons les croisements : $2s\sigma_g/3d\sigma_g (R=4)$, $4d\sigma_g/5g\sigma_g (R=16)$, $6g\sigma_g/7i\sigma_g (R=36)$, $8i\sigma_g/9n\sigma_g (R=64)$

Couplages entre les états de H_2^+

Les états propres de H_2^+, quoique correspondant à des courbes de potentiel se croisant même si elles ont les mêmes symétries c.a.d ayant un caractère typiquement diabatique, sont néanmoins des états propres de l'hamiltonien électronique complet (Le hamiltonien électronique n'a pas dans cette base d'éléments matriciels non diagonaux susceptibles de coupler les états) .Le couplage entre les états de H_2^+ sera donc assuré par les opérateurs de couplage dynamique $\partial/\partial R$ et $\partial/\partial\Theta$. Quelques éléments matriciels de couplage et leur variation en fonction de R ont été calculés par Rosenthal (Phys.Rev.Letters 27. 10. 635 .1971). Donnons simplement ici la forme analytique du couplage radial quand $R \longrightarrow 0$. Le théorème de Hellman-Feynmann s'écrit :

$$\langle \Psi_{n''\ell''\sigma} \left| \frac{d}{dR} \right| \Psi_{n'\ell'\sigma} \rangle = \frac{\langle \Psi_{n''\ell''\sigma} \left| \frac{\partial V}{\partial R} \right| \Psi_{n'\ell'\sigma} \rangle}{E_{n'} - E_{n''}} \quad ; \text{ ici : } V = \frac{1}{|R_2 - \vec{r}|} + \frac{1}{|R_2 + \vec{r}|}$$

Si $R \ll r$: $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{R^\ell}{r^{\ell+1}} P_\ell(\cos(\vec{r},\vec{R})) \Rightarrow V = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(R_2)^\ell}{r^{\ell+1}} . P_\ell + (-1)^\ell \frac{(R_2)^\ell}{r^{\ell+1}} . P_\ell$

Ainsi les termes $\ell=0$ et $\ell=1$ de $\partial V/\partial R$ sont nuls et le premier terme ($\ell=2$) est linéaire en R; son élément matriciel sera non nul si $[\ell' + \ell'']\geq 2$ (théorème de Wigner-Eckart)

$$\langle \Psi_{n''\ell''\sigma} \left| \frac{d}{dR} \right| \Psi_{n'\ell'\sigma} \rangle = \frac{R \langle \Psi_{n''\ell''\sigma} \left| \frac{P_2(\cos\Theta)}{r^3} \right| \Psi_{n'\ell'\sigma} \rangle}{E_{n'} - E_{n''}} \quad \text{quand R est petit.} \quad (8)$$

Figure B.1

La colonne A donne les états de l'atome H isolé, leurs énergies ne dépendant que de n_s.

La colonne B montre l'effet Stark linéaire , en $1/R^2$, et la désintégration des niveaux n_s en sous-niveaux caractérisés par les nombres quantiques paraboliques (n_η , n_ξ , m)

La colonne C correspond à l'effet Stark Quadratique , en $1/R^4$, levant la dégénérescence des niveaux atomiques de même $(n_\eta - n_\xi)$

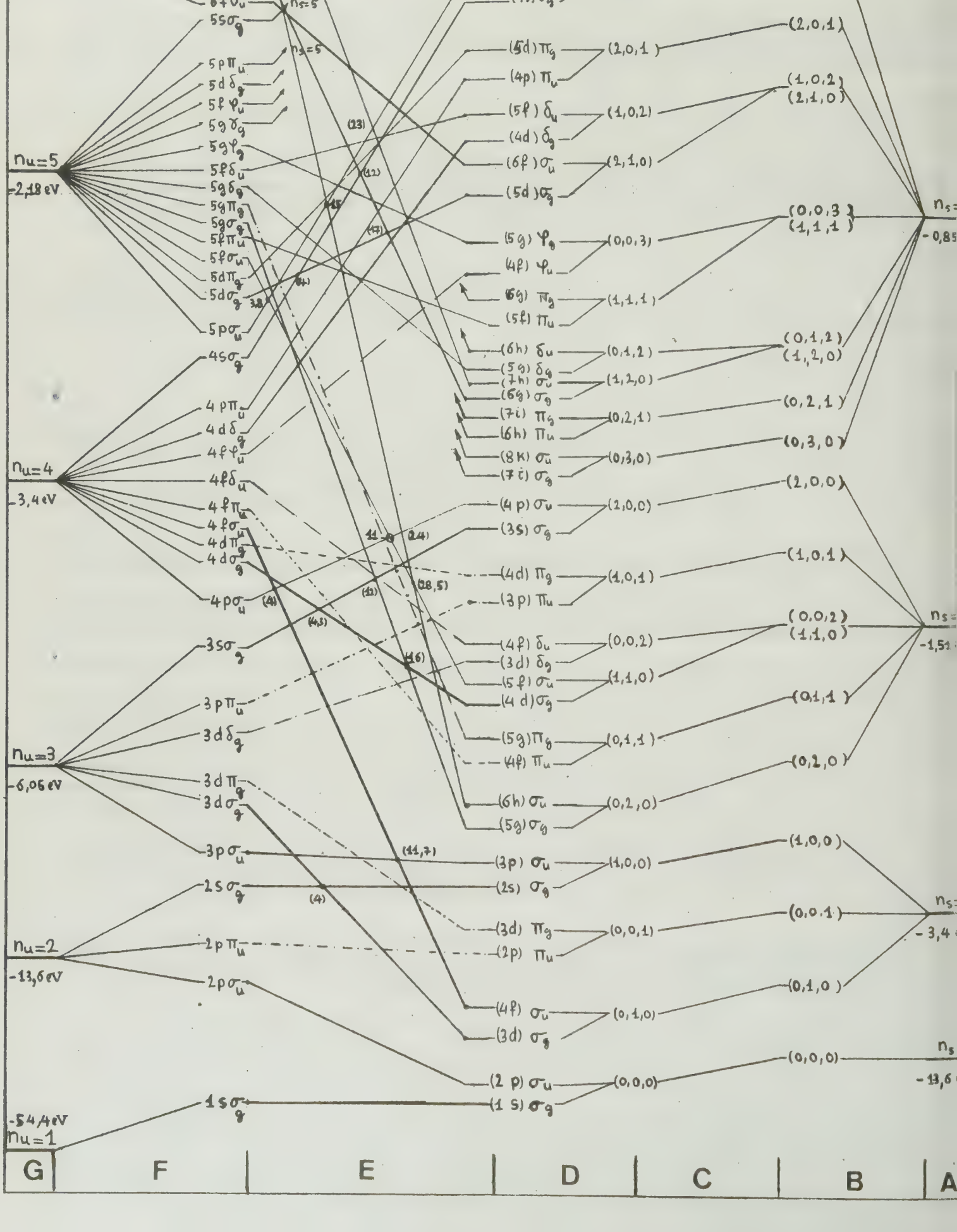
La colonne D montre la désintégration g-u, en exp.$(-\rho R)$, due à l'apparition de zones de recouvrement des orbitales correspondant au même état atomique mais centrées soit sur H_A^+, soit sur H_B^+ .

La colonne E correspond à la zone de valeurs de R où la promotion électronique, effet moléculaire, contrebalance puis rend négligeable les interactions ion-atome représentées par un développement multipolaire. Les chiffres entre parenthèses sont les distances réelles R (en u.a) où ont lieu les croisements.

La colonne F montre la désintégration des niveaux atomiques de l'atome-unité par l'effet quadrupolaire, en R^2, R très petit ($\ll$ 1u.a) pour que la notion de niveau atomique garde un sens, ces niveaux eux-mêmes figurant dans la colonne G .

Les figures B.2,3,4 des pages suivantes montrent les courbes de potentiel exactes des niveaux σ et π se dissociant vers les états atomiques n_s = 1,2,3,4,5 , dont la forme peut être interprètée à partir de la figure B.1

DIAGRAMME DE CORRELATION DE H_2^+ FIGURE B.1



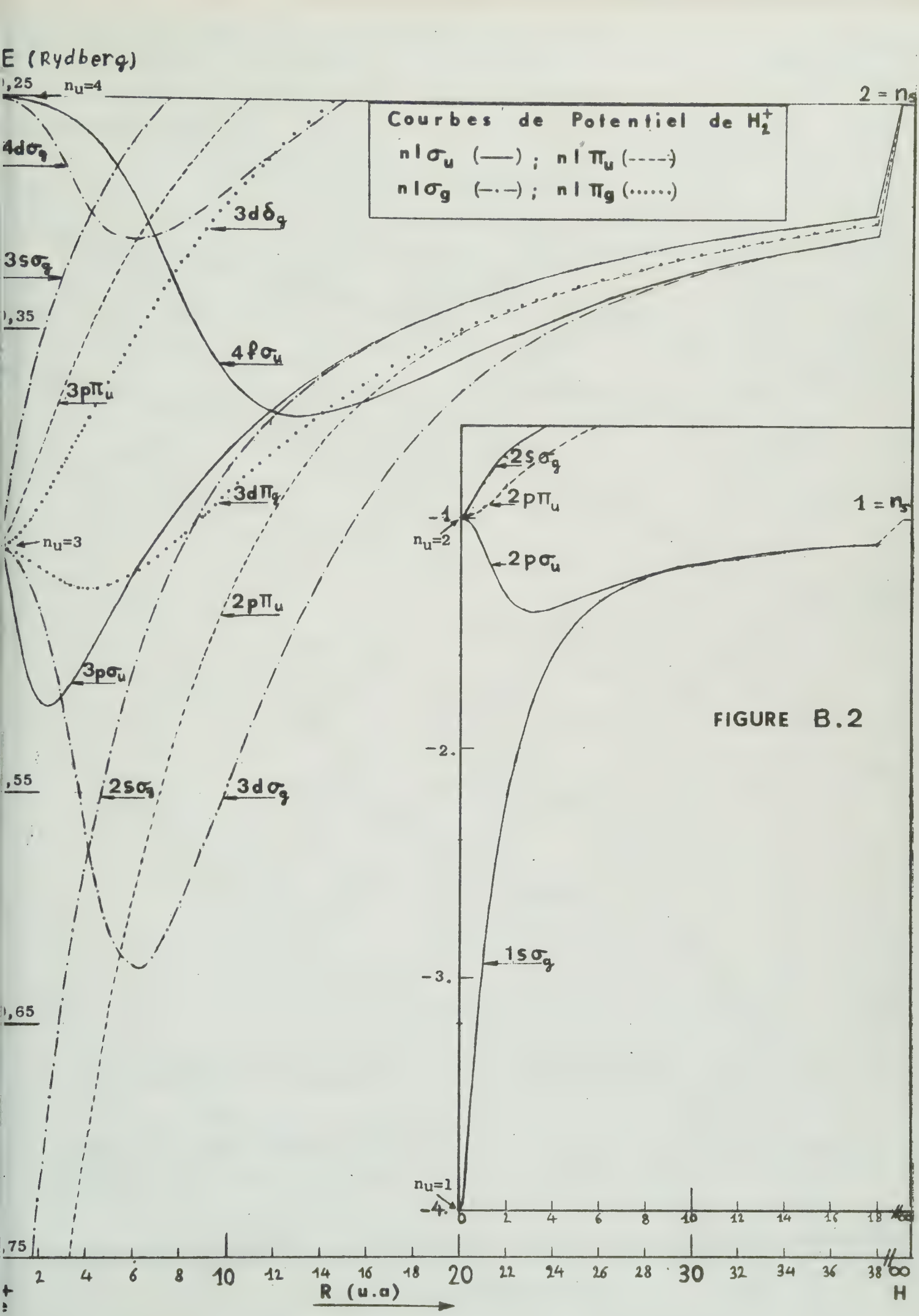
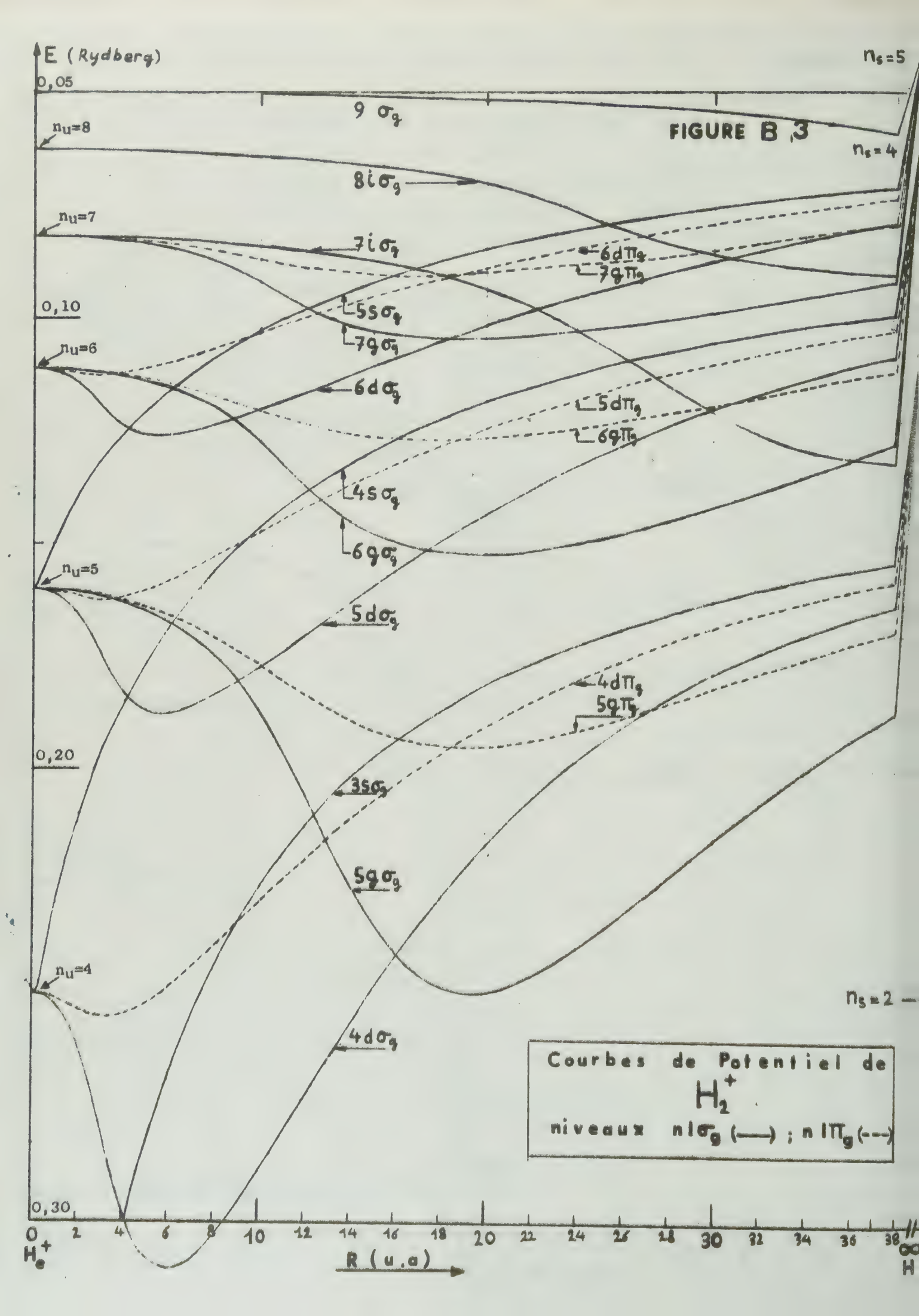
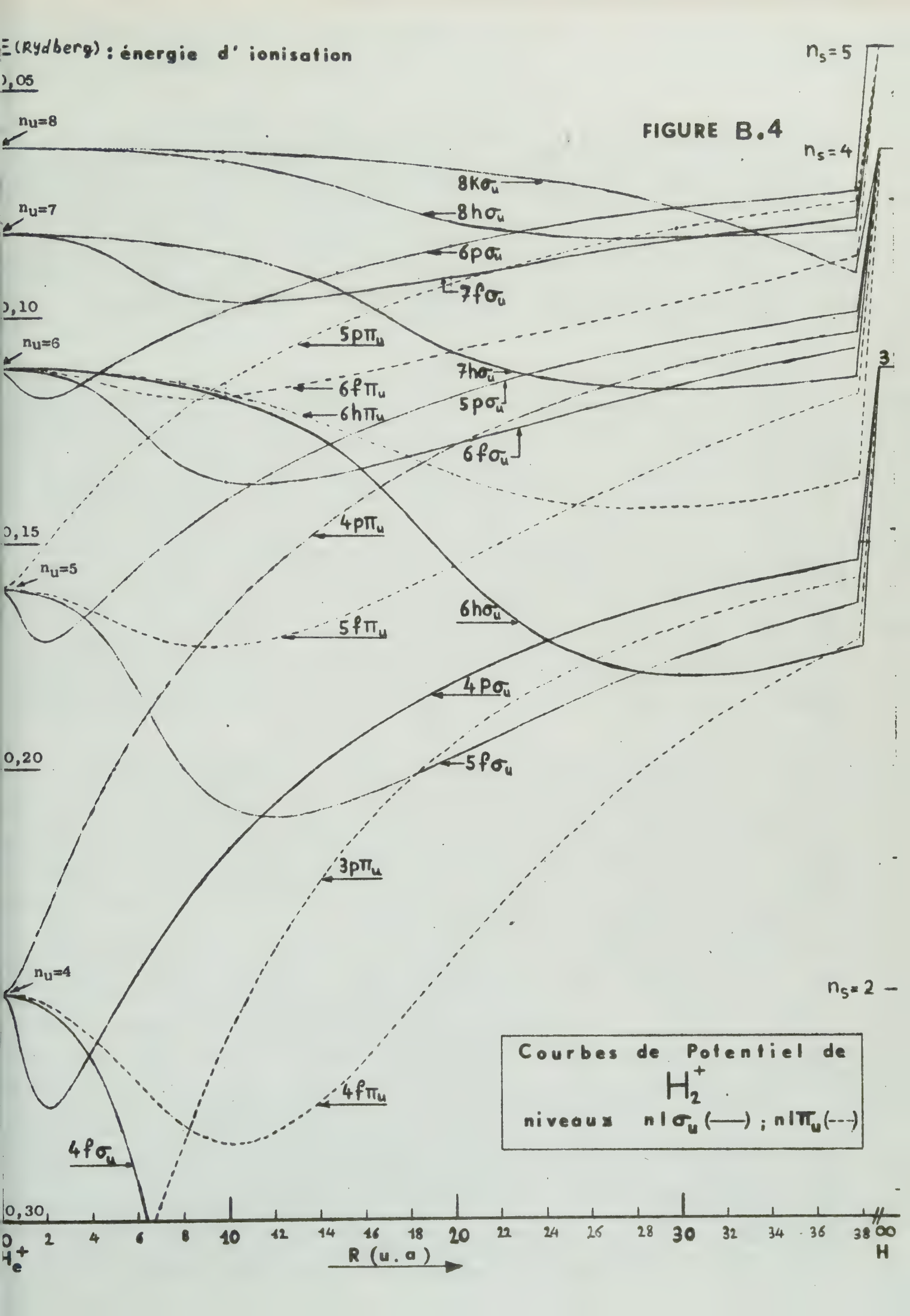

E (Rydberg)
,25
$n_u=4$
$2 = n_s$
Courbes de Potentiel de H_2^+
$n l \sigma_u$ (——) ; $n l \pi_u$ (----)
$n l \sigma_g$ (–·–) ; $n l \pi_g$ (·····)
$4d\sigma_g$
$3d\delta_g$
$3s\sigma_g$
,35
$4f\sigma_u$
$3p\pi_u$
$3d\pi_g$
$n_u=3$
$2p\pi_u$
$3p\sigma_u$
$2s\sigma_g$
$3d\sigma_g$
,55
,65
,75
$2s\sigma_g$
$2p\pi_u$
$1 = n_s$
-1
$n_u=2$
$2p\sigma_u$
-2.
-3.
$1s\sigma_g$
$n_u=1$
-4.
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 ∞
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 ∞
R (u.a)
H

FIGURE B.2


E (Rydberg)
0,05
0,10
0,20
0,30
$n_s=5$
$n_s=4$
$n_s=2$
$n_u=8$
$n_u=7$
$n_u=6$
$n_u=5$
$n_u=4$
$9\sigma_g$
$8i\sigma_g$
$7i\sigma_g$
$6d\pi_g$
$7g\pi_g$
$5s\sigma_g$
$7g\sigma_g$
$6d\sigma_g$
$5d\pi_g$
$6g\pi_g$
$4s\sigma_g$
$6g\sigma_g$
$5d\sigma_g$
$4d\pi_g$
$5g\pi_g$
$3s\sigma_g$
$5g\sigma_g$
$4d\sigma_g$
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
∞
H_e^+
H
R (u.a)
FIGURE B 3
Courbes de Potentiel de
H_2^+
niveaux $n|\sigma_g$ (——) ; $n|\Pi_g$ (---)


E (Rydberg) : énergie d' ionisation
0,05
0,10
0,15
0,20
0,30
n_u=8
n_u=7
n_u=6
n_u=5
n_u=4
n_s=5
n_s=4
n_s=2
8kσu
8hσu
6pσu
7fσu
5pπu
7hσu
6fπu
6hπu
5pσu
6fσu
4pπu
5fπu
6hσu
4pσu
5fσu
3pπu
4fπu
4fσu
FIGURE B.4
Courbes de Potentiel de
H_2^+
niveaux nlσu (——) ; nlπu (---)
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 ∞
R (u.a)
H_e^+
H

I.-2 . Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires (O.M) d'un système multiélectronique. Cas des systèmes symétriques, cas de H_{e2}^+.

H_{e2}^+ est , parmi les systèmes multiélectroniques, le plus simple des ions moléculaires homonucléaires; son atome-unité est l'ion B_e^+ à trois électrons et l'atome"séparé" est H_e, à deux électrons. Considérons d'abord l'aspect des niveaux atomiques aux deux limites R=O et R=∞.Dans l'approximation des électrons indépendants, on considère chaque électron comme plongé dans le champ du noyau et le champ "moyen" des autres électrons; pour l'électron i de coordonnées $\vec{r_i}$ dans le champ d'un noyau de charge Ze et de N-1 autres électrons, ce champ "moyen" aura les formes limites:

$$U(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{(N-1)e^2}{a_0} \qquad \text{si } r_i \ll \frac{a_0}{Z} \qquad (a_0 = \text{rayon de Bohr})$$

$$U(r_i) = \frac{[Z-(N-1)]e^2}{r_i} \qquad \text{si } r_i \gg a_0$$

On tient compte de la plus grande partie de la répulsion interélectronique e^2/r_{ij} en remplacant le hamiltoniem exact par un hamiltonien approché, somme de hamiltoniens à un électron,(r_{ij} n'y apparait plus),où le potentiel Ze^2/r_i du noyau qui serait vu par un électron unique est remplacé par un potentiel central $U(r_i)$ ayant les formes limites précédentes: $H_a = \sum_i h_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{r_i}^2 + U(r_i) \right)$ de solutions $\Psi_a = \prod_{i=1}^{N} \psi_j(\vec{r_i})$

Si $U(r_i)$ est bien choisi, $V = H - H_a$ pourra être traité comme une perturbation.

L'origine de la forme non coulombienne du champ vu par chaque électron vient de ce qu'il ne voit pas un noyau totalement écranté par les autres électrons quand il appartient à une couche externe car il pénètre dans les couches internes, et il ne voit pas non plus un noyau nu quand il appartient à la couche la plus interne(il pénètre dans les couches supérieures); néanmoins pour un électron très excité(n grand)on retrouve sensiblement les niveaux hydrogénoïdes(orbitales de Rydberg) à la correction de Rydberg près , correction dépendant du nombre quantique azimutal l .

Le potentiel $U(r_i)$ étant central mais non coulombien, les niveaux d'énergie de l'électron indépendant i dépendront désormais de l_i . On définit une configuration en placant chacun des N électrons dans l'un des états individuels (n,l,m,m_s)et en respectant le principe de Pauli (2 électrons au plus par état n,l,m); l'énergie de la configuration sera $\mathcal{E}_a = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i(i)$, niveau en général très dégénéré.

En diagonalisant $V=H - H_a$ à l'intérieur de chaque configuration (on néglige le couplage spin-orbite donc V est un opérateur purement électrostatique) , on lève tout ou partie de la dégénérescence: chaque niveau ainsi obtenu est caractérisé par L, nombre quantique associé à l'opérateur L^2 où $\vec{L} = \sum_i \vec{l_i}$, et la fonction propre spatiale associée est symétrique ou antisymétrique par rapport à $\vec{r_i},\vec{r_j}$. On obtiendra la fonction d'onde totale (spin compris) en multipliant la partie spatiale par une fonction de spin choisie de sorte que le produit soit antisymétrique par rapport à i et j. On obtient en définitive des niveaux caractérisés par L,S,I , I étant la parité : $I = (-1)^{\sum_i l_i}$.

Ainsi pour l'atome H_e, on a par exemple la configuration (1s2s) qui donne naissance aux niveaux (L=0,S=0)2^1S et (L=0,S=1)2^3S.

La fonction spatiale $\Psi^S(\vec{r_1},\vec{r_2})$ correspondant au niveau 2^1S est antisymétrique en spin donc symétrique en $\vec{r_1},\vec{r_2}$, alors que la fonction $\Psi^T(\vec{r_1},\vec{r_2})$, associée à une fonction de spin symétrique, est antisymétrique .Autrement dit, si $\vec{r_1} \neq \vec{r_2}$, c.a.d quand $+e^2/r_{12}$ est grand, $\Psi^S \neq 0$ et $\Psi^T \neq 0$; Or V est approximativement égal à $e^2/r_{12} > 0$,donc la correction au niveau d'énergie non perturbé Ψ^S est $\langle \Psi^S | V | \Psi^S \rangle$ (grand et positif) pour le niveau 2^1S alors que $\langle \Psi^T | V | \Psi^T \rangle$ est très petit : Le niveau 2^3S est plus profond que le niveau 2^1S.

On applique les mêmes considérations au cas d'une molécule, le champ central étant alors remplacé par un champ axial: l_i perd sa valeur de bon nombre quantique, seules ses composantes m_i sur $\vec{R}$ ont un sens. Alors que dans le cas atomique, le champ $U(r_i)$ était central mais n'était plus coulombien pour un problème multiélectronique, dans le cas moléculaire, le potentiel vu par un électron"indépendant" sera axial mais n'aura plus la forme simple $-Ze^2/r_1 - Ze^2/r_2$; par suite, la séparation des variables dans l'quation de Schrödinger en coordonnées elliptiques n'est plus possible et les nombres quantiques n_χ , n_μ qui étaient issus de cette séparation ne sont plus rigoureusement de bons nombres quantiques. Seul subsistent les nombres quantiques m (symétrie par rotation) et "g","u" (symétrie par inversion). Dès lors la règle de non-croisement

des niveaux de même symétrie intervient (On ne peut plus écrire la fonction d'onde de l'électron sous la forme $\Psi_i = X_i(\lambda)\, Y_i(\mu)\, \phi_i(\varphi)$ où l'orthogonalité des X_i , Y_i permettait le croisement de deux niveaux de mêmes m et symétrie g ou u mais différents par n_λ et n_μ). Par contre , l'équation de Schrödinger reste séparable dans les coordonnées sphériques aux deux limites R=0 et R=∞ et les nombres quantiques qui en découlent (n_u, l_u, m) et (n_s, l_s, m) restent de bons nombres quantiques dans l'approximation des électrons indépendants.Il s'agit d'établir la corrélation entre ces deux groupes de nombres qui caractérisent les états atomiques limites.

Une différence avec la cas de H_2^+ vient de ce que maintenant, l'atome-unité B_e^+ et l'atome "séparé" H_e étant multiélectroniques , la dégénérescence en l_s ou en l_u est levée : $\xi_i(R=0) = f(l_u, n_u)$, $\xi_i(R=\infty) = f(l_s, n_s)$. Par suite le champ à symétrie axiale qui s'établit dès que R est fini et non nul va lever la dégénérescence en m comme pour H_2^+ mais maintenant à partir d'un niveau où l est défini (l'effet Stark linéaire sur un tel niveau est identiquement nul). C'est donc directement l'effet Stark quadratique qui va lever la dégénérescence en m existant pour R = ∞, si on suppose le champ de H_e^+ sur H_e uniforme. Pour donner un ordre de grandeur, la polarisabilité de l'hélium au fondamental est $\alpha = 1{,}39 a_o^3$, la polarisabilité quadrupolaire est $\beta = 2{,}35\ a_o^5$, ce qui donne un potentiel d'interaction H_e^+-H_e pour R très grand de la forme $V(R) = -\alpha/2R^4 - \beta/2R^6$ .Les polarisabilités des états excités sont plus grandes.

On dispose ainsi pour { R voisin de zéro de niveaux notés,dans l'ordre $(n_u, l_u; m)$
{ R très grand " " $(m; n_s, l_s)$

Deux niveaux de même symétrie (deux niveaux σ_g ou deux niveaux σ_u ou deux niveaux π_g ...) ne pouvant se croiser , on obtient un diagramme de corrélation ADIABATIQUE tout simplement en respectant la règle de non-croisement: On joint l'O.M σ_g la plus basse en R = 0 à l'O.M la plus basse en R=∞, et ainsi de suite.Nous n'avons pas tracé un tel diagramme , nous contentant de tracer sur la figure B.5 les corrélations adiabatiques des niveaux σ_g et σ_u les plus bas en traits interrompus.Un tel diagramme fera apparaître de nombreux "croisements évités".Notons simplement pour l'instant qu'en ce qui concerne les O.M issues des niveaux 1s et 2s à l'infini , la corrélation adiabatique coïncide avec la corrélation diabatique que l' on définira plus loin.

Il existe une exception à cette image adiabatique: Elle concerne les états de H_{e2}^+ une seule fois excités(configurations du type $(1s\sigma_g)^1 n_u l_u m$) où n_s est suffisamment grand(pratiquement tous sauf ns=1) et pour R assez grand (pour que n_s ait un sens) Un tel état correspond à deux ions compacts $H_e^+(1s)$, $r(1s) \# a_o/Z$, autour desquels gravite le troisième électron qui , ne pénétrant pratiquement pas dans la couche électronique 1s, peut être considéré comme l'équivalent en physique moléculaire d' une orbitale de Rydberg atomique: Le comportement de l'électron est similaire à celui d'un électron unique dans le champ de deux noyaux de charges Z=1 et on retrouve le problème de H_2^+ . En toute rigeur, les croisements trouvés pour H_2^+ deviendront des pseudo-croisements pour H_{e2}^+ ,mais suffisamment bien localisés pour pouvoir utiliser une image diabatique et définir les transitions entre ces états moléculaires comme des transitions d'un électron entre deux O.M, la probabilité de transition pouvant alors être calculée à l'aide de modèle du type Landau-Zener par exemple.

Diagramme de corrélation DIABATIQUE.

On rencontre souvent dans la littérature des diagrammes de corrélation pour les O.M individuelles dits "Diabatiques", où les O.M violent la règle de non-croisement de Wigner-Von Neumann (Lichten 1967, Barat-Lichten 1972). L'argument conduisant à l'adoption de tels diagrammes peut être le suivant:Considérons un atome lourd, par exemple l'argon (Z=18) et une collision conduisant à la formation d'un ion A_{r2}^+; considérons plus particulièrement un électron appartenant à une couche interne de A_r, dissons la couche n_s=2.Si cet électron se trouvait dans le champ du noyau écranté par les électrons 1s et le champ constant du aux électrons externes (n_s=3,...), son énergie serait dégénérée en l : $\xi(2s) = \xi(2p)$ et la corrélation à l'atome-unité serait diabatique (type H_2^+). L'électron pénétrant en fait les couches 1s et 3s,3p ,il n'y a pas dégénérescence : $\xi(2s) \neq \xi(2p)$ et la corrélation devrait être adiabatique(pas

de croisements).L'interaction qui empêche les niveaux de se croiser peut être "mesurée" par l'écart $\varepsilon(2p) - \varepsilon(2s)$ qu'elle crée dans la limite"atomes-séparés" (quelques eV) ; ceci étant, la promotion intervient (effet de recouvrement des couches atomiques internes) et ce sont les différences de promotion qui tendent à provoquer les croisements ou si on préfère , plus la différence de promotion est grande, plus elle conduit à des pseudo-croisements aigus (courbesde potentiel et fonctionsd'onde rapidement variables en fonction de R) . Or , en couche interne, une différence entre les variations : (n_u-n_s) de $\sigma_u 3s$ et de $\sigma_u 2p$ se traduit par des écarts en énergie énormes (Z=36 dans l'atome-unité); par exemple $4f\sigma_u$ qui est , on va le voir, le niveau corrélé diabatiquement à $\sigma_u 2p$ est une couche externe de l'atome-unité(énergie de liaison très faible) alors que le niveau $4p\sigma_u$ qui sera diabatiquement corrélé à $\sigma_u 3s$ a une énergie de liaison d'environ -15 eV. Ainsi, mesurant l'énergie de promotion par la variation (de R=O à R=OO)de l'écart en énergie des deux niveaux qui accompagne les deux n_u-n_s (n_u-n_s= 2 et 1 dans l'exemple précédent), et la comparant à l'interaction qui sépare les niveaux à l'infini (interaction qui ne fait pas intervenir les effets d'échange d'un électron entre A et B et qui comme telle ne varie pas beaucoup quand R décroit),on voit que cette dernière est négligeable par rapport à l'énergie de promotion associée à l'effet d'échange entre A et B. Autrement dit , les pentes d'une O.M promue et d'une O.M non promue sont très différentes et les pseudo-croisements très localisés; il est préférable de choisir une corrélation diabatique , et de traiter les interactions qui tendaient à empêcher le croisement comme des perturbations induisant des transitions entre O.M diabatiques.

Tout ceci est peut être un peu flou mais il est difficile de faire des comparaisons entre des énergies qui ont une interprètation classique évidente et qui sont de simples valeurs moyennes d'opérateurs figurant dans l'hamiltonien, hamiltonien lui-même déduit de la mécanique classique par le principe de correspondance (les énergies d'interaction coulombienne par exemple), et des énergies typiquement quantiques dont l'existence est révélée non par un opérateur particulier (ce sont encore des opérateurs parfaitement classiques du type e^2/r_{12}) mais par la forme qu'il faut choisir pour la fonction d'onde:Pour un seul électron , les choix $\Psi_i = \Psi_{iA}(r,R)$ et $\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{iA} \pm \Psi_{iB})$ donnent,pour le même hamiltonien, des résultats totalement différents à cause des termes d'échange $\langle \Psi_{iA} | H | \Psi_{iB} \rangle$ qui sont ignorés par le premier choix.

On est donc conduit à généraliser aux systèmes multiélectroniques le diagramme de corrélation de H_2^+ quand on étudie l'excitation en couche interne :

A grande distance internucléaire, tant que la promotion n'intervient pas, les sous-couches sont bien séparées et ne présentent pas de pseudo-croisements où pourraient avoir lieu des transitions. Donc, sauf à très haute vitesse de collision où la collision pourrait être non adiabatique au sens de Massey, la notion de sous-couche garde son sens, chacune étant caractérisée par n_s et l_s. Le nombre quantique n_λ est approximativement défini et tend vers les nombres quantiques radiaux n_r. La conservation de n_r, égal à $(n_u - l_u - 1)$ en R=O et à $(n_s - l_s - 1)$ en R=OO d'une part, la conservation de m et du caractère g ou u d'autre part , permet de construire le diagramme de corrélation DIABATIQUE (en traits pleins sur la figure B.5)

Notons qu'il n'est pas réaliste de parler de couches internes pour le système H_{e2}^+; les écarts en énergie de deux états monoexcités dans la limite R=O sont ceux de B_e^+, c.a.d de l'ordre de l'électron-volt (écarts des états qui sont à peu près ceux de l' O.M des électrons excités). Cependant certains auteurs (Barat et al.J.Phys.B 5;1343 , 1972) semblent utiliser pour H_{e2}^+ des diagrammes de corrélation diabatiques pour les O.M individuelles, par exemple une corrélation $3d\sigma_g \longleftrightarrow \sigma_g 2p$ alors que les corrélations adiabatiques correspondantes sont $3d\sigma_g \longleftrightarrow \sigma_g 3s$ et $3s\sigma_g \longleftrightarrow \sigma_g 2p$ (On peut néanmoins atteindre l'état final $H_e(1s2p)$ qu'ils étudient par la suite de transitions mettant en jeu un état $3d\sigma_g$: $1s\sigma_g 2p\sigma_u^2 \longrightarrow 1s\sigma_g^2 3d\sigma_g \longrightarrow 1s\sigma_g^2 3d\pi_g \longrightarrow \sigma_g 1s^2 \pi_g 2p$,ce qui est peu probable)

Montrons l'importance d'un bon choix du diagramme de corrélation ,diabatique ou adiabatique pour un système tel que H_{e2}^+ : Considérons les transitions pouvant avoir lieu entre deux configurations monoexcitées $1s\sigma_g^2 3d\sigma_g$ et $1s\sigma_g^2 3s\sigma_g$ par exemple qui présentent un croisement à relativement courte distance internucléaire. Dans une approximation à deux états, le calcul de la probabilité de transition doit conduire à

DIAGRAMME DE CORRELATION DES O.M D'UN SYSTEME MULTIELECTRONIQUE SYMETRIQUE .

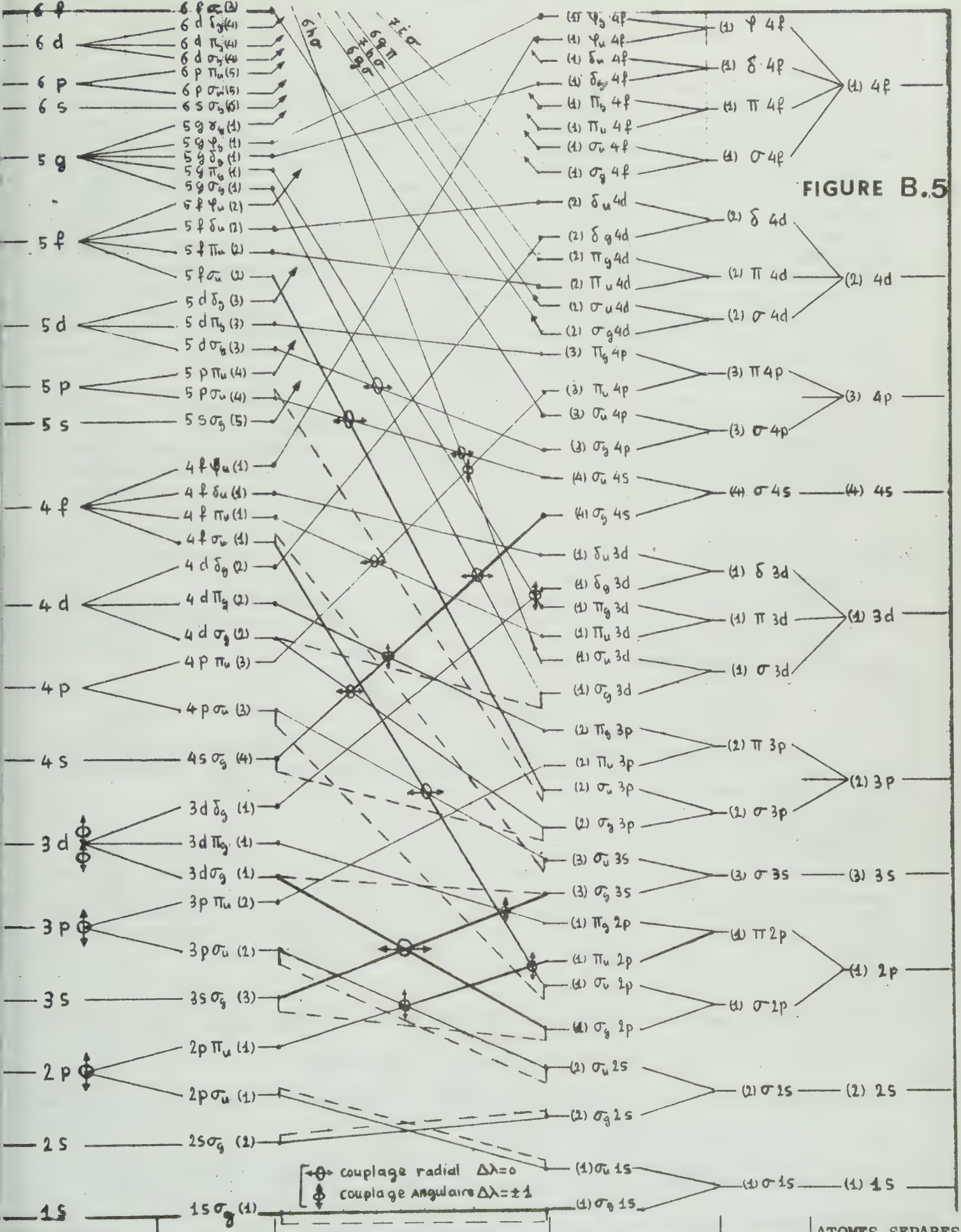


FIGURE B.5

Les chiffres entre parenthèses dans la seconde colonne et dans la quatrième sont respectivement : $n_u - \ell_u$ et $n_s - \ell_s$.

un résultat indépendant du choix de la base des deux états moléculaires , que ce soit la représentation adiabatique ou la représentation diabatique. L'intégration numérique des équations différentielles couplées reliant les amplitudes sur les deux canaux conduit à ce résultat (méthode du close-coupling).Mais en général les deux potentiels et l'élément matriciel d'interaction V_{12} sont mal connus. Aussi cherche-t'on souvent à déduire V_{12} en particulier des résultats expérimentaux concernant la diffusion à l'aide de formules du type Landau-Zener, formules qui ne sont valables que pour des croisements très bien localisés (ce qui a lieu si V_{12} est petit,lentement variable enfonction de R , et si la différence des pentes des deux potentiels est grande). Si en réalité le croisement est mal localisé, on peut montrer que la formule de Landau-Zener sous estime la probabilité de transition et de plus néglige toutes les transitions ayant lieu à l'extérieur du point de croisement; par suite si on essayait de déduire de la probabilité de transition expérimentale la valeur de V_{12} à l'aide de la formule de Landau-Zener, on obtiendrait une valeur n'ayant aucun sens . Il est alors préférable d'utiliser une représentation adiabatique.

I.-3 Etats moléculaires de H_{e2}^{+} associés à une configuration donnée.

A partir d'une configuration d'orbitales moléculaires donnée, on obtient le caractère général des états moléculaires auxquels elle donne naissance par les règles suivantes (analogues au règles de couplage de Russel-Saunders pour les atomes):

- $\vec{\Lambda} = \sum_i \vec{\lambda}_i$ ($\lambda_i = |m_i|$) addition algébrique
- $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ addition vectorielle
- L'état résultant est "g" ou "u" selon que le nombre d'électrons "u" de la configuration est pair ou impair.
- Si deux électrons de la configuration sont "équivalents" (mêmes nombres quantiques n_u, l_u, m) ,il faut appliquer le principe de Pauli : les composantes des spins sont opposées.

Exemples : $1s\sigma_g 2p\sigma_u$ donne les états $^1\Sigma_u$, $^3\Sigma_u$
$(1s\sigma_g)^2$ donne l'état $^1\Sigma_g$
$1s\sigma_g 2p\sigma_u 3d\pi_g$ donne les états $^2\Pi_u$ (deux fois) et $^4\Pi_u$
$(1s\sigma_g)^2 3d\pi_g$ donne l'état $^2\Pi_g$

Ce qui précède ne donne que les caractères généraux de symétrie des états. Il faut maintenant chercher la ou les fonctions d'onde associées à une configuration, en supposant connues les fonctions d'onde de chaque O.M y figurant.

Fonctions propres de S^2.

Soit N électrons dans une configuration donnée, c'est à dire: on donne les $n(\leqslant N)$ orbitales $\Phi_i(j)$ qui sont occupées par un électron $j = 1, \ldots, N$. Φ_i sera une orbitale atomique $\Phi_{n\ell m}$ ou une orbitale moléculaire, par exemple $(\sigma_g n\ell)$
On a au plus deux électrons par orbitale atomique ou par orbitale moléculaire non dégénerée (du type σ), quatre électrons par orbitale moléculaire dégénérée (du type π , δ ,...). Soit $\chi(j)$ la fonction propre de $S_z(j)$. On pose:

$\chi(j) = \alpha(j)$ ou $\beta(j)$ selon la valeur propre $+\frac{\hbar}{2}$ ou $-\frac{\hbar}{2}$ associée à $\chi(j)$

Dans l'approximation des électrons indépendants et en négligeant le couplage spin-orbite, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\Psi = \Phi_1(1)\chi_1(1)\,\Phi_2(2)\chi_2(2)\cdots\Phi_n(N)\chi_N(N)$$

Les électrons étant indiscernables, on remplace le simple produit par un déterminant:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Phi_1(1)\chi_1 & \Phi_2(1)\chi_2 & \cdots & \Phi_n(1)\chi_N \\ \Phi_1(2)\chi_1 & \Phi_2(2)\chi_2 & \cdots & \Phi_n(2)\chi_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_1(N)\chi_1 & \Phi_2(N)\chi_2 & \cdots & \Phi_n(N)\chi_N \end{vmatrix} = \left\| \Phi_1\chi_1\ \Phi_2\chi_2 \cdots \Phi_n\chi_N \right\|$$

Un produit $\Phi_i \chi_i$ est appelé "spin-orbitale". On le notera selon que χ est la fonction de α ou β :

$$\varphi_i = \Phi_i \alpha \quad , \quad \overline{\varphi_i} = \Phi_i \beta$$

— . Dans le cas d'un état à couches complètes (S = 0), le principe de Pauli ne permet d'écrire qu'une seule fonction déterminant; on a n = N/2 (en physique atomique toujours, en physique moléculaire seulement si l'état ne contient que des O.M. σ).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \overline{\varphi_1}(1) & \cdots & \varphi_n(1) & \overline{\varphi_n}(1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \overline{\varphi_1}(N) & \cdots & \varphi_n(N) & \overline{\varphi_n}(N) \end{vmatrix} = \| \varphi_1 \overline{\varphi_1} \cdots \varphi_n \overline{\varphi_n} \|$$

Exemple: $He\,(1s^2)\,^1S$: $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{1s}(1)\alpha(1) & \Phi_{1s}(1)\beta(1) \\ \Phi_{1s}(2)\alpha(2) & \Phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{1s}(1)\Phi_{1s}(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$

— . Dans le cas d'un état pour lequel une ou plusieurs couches sont incomplètes, on peut écrire plusieurs fonctions déterminants, chaque couche Φ_i incomplète apparaissant dans l'un d'eux associée à $\alpha(i)$, (φ_i), et dans l'autre associée à β_i , $(\overline{\varphi_i})$. Chacun de ces déterminants est fonction propre de l'Hamiltonien et de S_Z avec la valeur propre M_S mais n'est pas fonction propre de S^2 (sauf s'il y a un seul déterminant associé à M_S). Ce seront des combinaisons linéaires $\Psi(S, M_S)$ de tous ceux des déterminants $\Psi_K(M_S)$ qui correspondent à une valeur de M_S donnée qui seront fonctions propres de S^2:

$$\Psi(S, M_S) = \sum_K c_K \Psi_K(M_S) \quad \text{avec, par définition :} \quad S^2 \Psi(S, M_S) = S(S+1)\hbar^2 \Psi(S, M_S)$$

Pour chercher les combinaisons linéaires Ψ qui diagonalisent la matrice de S^2, il faut au préalable calculer la matrice de S^2 dans la base des $\Psi_K(M_S)$ et donc connaître le résultat de l'action de S^2 sur un déterminant $\Psi_K(M_S)$:

$$S^2 \Psi_K = \frac{\hbar^2}{4}\left[(p_\alpha - p_\beta)^2 + 2(p_\alpha + p_\beta)\right]\Psi_K + \hbar^2 \sum (P_{\alpha\beta}\Psi_K) \qquad (I)$$

- $(P_{\alpha\beta}\Psi_K)$ est le déterminant obtenu en permutant deux fonctions α et β dans Ψ_K.
- p_α, p_β sont respectivement les nombres de fonctions α et β dans $\Psi_K(M_S)$.

Exemple: $He\,(1s\,ns)\,n^{1,3}S$: Posons : $\Phi_1 = \Phi_{1s}$, $\Phi_2 = \Phi_{ns}$

On a deux orbitales une seule fois occupées et on a quatre déterminants possibles:

$$\Psi_1 = \|\Phi_1\alpha\ \Phi_2\alpha\| \ , \quad \Psi_2 = \|\Phi_1\beta\ \Phi_2\beta\| \ , \quad \Psi_3 = \|\Phi_1\alpha\ \Phi_2\beta\| \ , \quad \Psi_4 = \|\Phi_1\beta\ \Phi_2\alpha\|$$

Ψ_1 et Ψ_2 sont fonctions propres de S^2 et de S_Z avec S = 1, M_S = 1 et -1.
Ψ_3 et Ψ_4 sont fonctions propres de S_Z avec M_S = 0, mais ni l'une ni l'autre ne sont fonctions propres de S^2. Soient: $\Psi = c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4$ les combinaisons linéaires cherchées, on a d'après (I):

$$S^2\Psi_3 = \hbar^2\Psi_3 + \hbar^2\Psi_4$$
$$S^2\Psi_4 = \hbar^2\Psi_4 + \hbar^2\Psi_3$$

L'équation séculaire: $\| \langle \Psi_i | S^2 | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}\hbar^2 S.(S+1) \| = 0$ a pour solution S = 0 et S = 1.

Pour S = 0: $\langle \Psi_3 | S^2 | c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 \rangle = \hbar^2 c_3 + \hbar^2 c_4 = 0 \Rightarrow c_3 = -c_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Pour S = 1: $\langle \Psi_3 | S^2 | c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 \rangle = \hbar^2 c_3 + \hbar^2 c_4 = 2\hbar^2 c_3 \Rightarrow c_3 = c_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

(la valeur $1/\sqrt{2}$ est telle que Ψ soit normalisée: $|c_3|^2 + |c_4|^2 = 1$).
D'où les fonctions propres de S^2:

$$S = 0\ ,\ M_S = 0 : \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\|\Phi_1\alpha\ \Phi_2\beta\| - \frac{1}{\sqrt{2}}\|\Phi_1\beta\ \Phi_2\alpha\| = \frac{1}{2}\left(\Phi_1(1)\Phi_2(2) + \Phi_1(2)\Phi_2(1)\right)\left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right)$$

$$S = 1\ ,\ M_S = 0 : \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}\|\Phi_1\alpha\ \Phi_2\beta\| + \frac{1}{\sqrt{2}}\|\Phi_1\beta\ \Phi_2\alpha\| = \frac{1}{2}\left(\Phi_1(1)\Phi_2(2) - \Phi_1(2)\Phi_2(1)\right)\left(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right)$$

On a ainsi:
- un triplet (Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3) . L'énergie ne dépend pas de la direction de $\vec{S}$ dans l'espace (de M_S),
- un singlet Ψ_S , d'énergie différente du triplet quand on tient compte de e^2/r_{12}.

Cas de He_2^+

Pour ce système à nombre impair d'électrons, on a seulement deux possibilités:

a) une orbitale une seule fois occupée (exemple: $(1s\sigma_g)^2 n\ell\sigma_g$, $1s\sigma_g(2p\sigma_u)^2$)

On a deux électrons dans la couche Φ_1 et un dans la couche Φ_2 d'où les deux états dégénérés:

$$\left.\begin{array}{ll} \Psi = \|\Phi_1\alpha\ \Phi_1\beta\ \Phi_2\alpha\| & S=\frac{1}{2},\ M_S=+\frac{1}{2} \\ \Psi' = \|\Phi_1\alpha\ \Phi_1\beta\ \Phi_2\beta\| & S=\frac{1}{2},\ M_S=-\frac{1}{2} \end{array}\right\} \text{ Doublet.}$$

b) les trois électrons occupent trois orbitales différentes (exemple : $1s\sigma_g\ 2p\sigma_u\ n\ell\sigma_u$)

A partir des six spin-orbitales $\varphi_i = \Phi_i\alpha$, $\overline{\varphi_i} = \Phi_i\beta$, $i = 1,2,3$, on peut construire 8 déterminants:

$$\left.\begin{array}{l} \Psi_1 = \|\overline{\varphi_1}\varphi_2\varphi_3\| \\ \Psi_2 = \|\varphi_1\overline{\varphi_2}\varphi_3\| \\ \Psi_3 = \|\varphi_1\varphi_2\overline{\varphi_3}\| \end{array}\right\} M_S=+\frac{1}{2} \quad , \quad \left.\begin{array}{l} \Psi'_1 = \|\varphi_1\overline{\varphi_2}\overline{\varphi_3}\| \\ \Psi'_2 = \|\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_3}\| \\ \Psi'_3 = \|\overline{\varphi_1}\overline{\varphi_2}\varphi_3\| \end{array}\right\} M_S=-\frac{1}{2} \quad , \quad \begin{array}{l} \Psi_4 = \|\varphi_1\varphi_2\varphi_3\| \quad M_S=+\frac{3}{2} \\ \Psi_5 = \|\overline{\varphi_1}\overline{\varphi_2}\overline{\varphi_3}\| \quad M_S=-\frac{3}{2} \end{array}$$

A la valeur maximum $M_S = +3/2$ correspond $S = 3/2$; $S = 3/2$ donne naissance à 4 états $(2S+1 = 4)$: $M_S = +3/2, \pm 1/2, -3/2$ (Quadruplet). Les états $M_S = \pm 3/2$ sont Ψ_4 , Ψ_5 mais ni Ψ_1 , ni Ψ_2 , ni Ψ_3 ne sont fonctions propres de S^2. L'une de leur (C.L.) sera fonction propre de S^2 avec $S = 3/2$. Il restera deux (C.L.) associées à $M_S = \pm 1/2$, chacune correspondant à un doublet $S = 1/2$, $M_S = \pm 1/2$.

On a ainsi un quadruplet et deux doublets.

Les fonctions propres $\Psi(S, M_S=\frac{1}{2})$ cherchées sont de la forme $\Psi(S,\frac{1}{2}) = \sum_{K=1}^{3} c_K \Psi_K$

D'après (I)
$$\begin{cases} S^2\Psi_1 = (7/4)\hbar^2\Psi_1 + \hbar^2[\Psi_2+\Psi_3] \\ S^2\Psi_2 = \hbar^2\Psi_1 + (7/4)\hbar^2\Psi_2 + \hbar^2\Psi_3 \\ S^2\Psi_3 = \hbar^2[\Psi_1+\Psi_2] + (7/4)\hbar^2\Psi_3 \end{cases}$$

d'où l'équation séculaire : $\|\langle\Psi_i|S^2|\Psi_j\rangle - \delta_{ij}\hbar^2 S(S+1)\| = 0$ de solutions $\begin{cases} S=\frac{3}{2} \text{ (une fois)} \\ S=\frac{1}{2} \text{ (solution double)} \end{cases}$

$S = 3/2$. On a $\langle\Psi_1|S^2|\sum_K c_K\Psi_K\rangle = c_1 \cdot \frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\hbar^2 = c_1\frac{7\hbar^2}{4} + c_2\hbar^2 + c_3\hbar^2 \Rightarrow 2c_1 = c_2 + c_3$

En prémultipliant par Ψ_2 et Ψ_3 , on a deux autres équations compatibles avec la précédente. D'où: $C_1 = C_2 = C_3$ et pour normaliser: $|c_i| = \frac{1}{\sqrt{3}} \Rightarrow \Psi(\frac{3}{2},\frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}}[\Psi_1+\Psi_2+\Psi_3]$

On a un résultat identique pour $M_S = -1/2$ en remplaçant Ψ_i par Ψ'_i , d'où les 4 fonctions du quadruplet:

$$\Psi_4\left(\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\right) = \|\varphi_1\varphi_2\varphi_3\| \quad , \quad \left\{\begin{array}{l} \Psi\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\|\overline{\varphi_1}\varphi_2\varphi_3\| + \|\varphi_1\overline{\varphi_2}\varphi_3\| + \|\varphi_1\varphi_2\overline{\varphi_3}\|\right] \\ \Psi\left(\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\|\varphi_1\overline{\varphi_2}\overline{\varphi_3}\| + \|\overline{\varphi_1}\varphi_2\overline{\varphi_3}\| + \|\overline{\varphi_1}\overline{\varphi_2}\varphi_3\|\right] \end{array}\right\}, \quad \Psi_5\left(\tfrac{3}{2},-\tfrac{3}{2}\right) = \|\overline{\varphi_1}\overline{\varphi_2}\overline{\varphi_3}\|$$

$S = 1/2$. On a $\langle\Psi_1|S^2|\sum_K c_K\Psi_K\rangle = c_1\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\hbar^2 = c_1\frac{7\hbar^2}{4} + c_2\hbar^2 + c_3\hbar^2 \longrightarrow c_1 + c_2 + c_3 = 0$

$S = 1/2$ étant solution double, on choisira deux solutions indépendantes. Prenons: $\{C_2 = 0,\ C_1 = -C_3\}$ et $\{C_1 = 0,\ C_2 = -C_3\}$ soit $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_3)$, $\Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 - \Psi_2)$

Ces deux fonctions n'étant pas orthogonales, on choisira Ψ et une (CL) $\gamma\Psi + \delta\Psi'$ qui lui soit orthogonale:

$\langle\Psi_1 - \Psi_3 | \gamma(\Psi_1 - \Psi_3) + \delta(\Psi_3 - \Psi_2)\rangle = 0 \Rightarrow \gamma = \frac{\delta}{2}$ d'où la fonction : Const. $(2\Psi_2 - \Psi_1 - \Psi_3)$

$$\Psi\left(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_3) \quad , \quad \Psi'\left(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_2 - \Psi_1 - \Psi_3)$$

d'où les deux doublets:

$$\begin{cases} \Psi\left(\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left\|\bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\right\| - \left\|\varphi_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\right\|\right] \\ \Psi\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left\|\varphi_1\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}_3\right\| - \left\|\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\right\|\right] \end{cases}, \quad \begin{cases} \Psi'\left(\frac{1}{2},\frac{+1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[2\left\|\bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\right\| - \left\|\varphi_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\right\| - \left\|\varphi_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\right\|\right] \\ \Psi'\left(\frac{1}{2},\frac{-1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[2\left\|\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\right\| - \left\|\varphi_1\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}_3\right\| - \left\|\bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\right\|\right] \end{cases}$$

Problèmes posés par la représentation d'un état moléculaire par une seule configuration:

Nous avons introduit dans l'annexe précédente, la notion d'états diabatiques de He_2^+, états violant la règle de non-croisement de Wigner, et dans les paragraphes précédents celle d'O.M. diabatique. Ainsi: l'état $^2\Sigma_g^F\ (1s\sigma_g\ 2p\sigma_u^2)$ croise tous les états monoexcités $^2\Sigma_g^*\ ((1s\sigma_g)^2 n\ell\sigma_g)$. C'est la promotion conjuguée de deux électrons $(2p\sigma_u \longleftrightarrow \sigma_u 1s)$, promotion qui existe pour les O.M adiabatiques ou diabatiques puisqu'elles coïncident dans ce cas, qui conduit auxpseudo-croisements aigusde $^2\Sigma_g^F$ avec les états $^2\Sigma_g^*$ pour lesquels il y a au plus promotion d'un seul électron. A la limite R = O, les états $^2\Sigma_g^*$ tendent vers des états monoexcités de B_e^+ $(1S^2nl)$ dont les énergies de liaison s'étalent de - 14,3 u.a à - 13,65 u.a alors que $^2\Sigma_g^F$ tend vers l'état autoionisant $B_e^{++}(1s2p^2)$ d'énergie - 9,4 u.a. (Enfin, dans une certaine mesure, les électrons $\sigma_{g,u}.1S$ ont un caractère d'électron interne).

Dans une représentation adiabatique, c'est l'interaction des deux configurations qui crée la répulsion entre états (pseudo-croisement), l'opérateur d'impulsion nucléaire radiale provoquant alors des transitions. Dans une représentation diabatique, les transitions entre états se croisant (dégénérés) sont assurées par l'interaction de configuration. En l'occurence, deux électrons participent à la transition $2p\sigma_u^2 \longleftrightarrow 1s\sigma_g n\ell\sigma_g$ et seule la parité u, g de l'état global est conservée, pas celle des O.M. individuelles. Autrement dit, pour la collision $H_e^+(1s) + H_e(1s^2)$, on ne peut expliquer les excitations observées comme étant dues à la transition d'un seul électron. Une transition $\sigma_u 1s \longrightarrow \sigma_g 2s$ est interdite; une transition simultanée $(\sigma_u 1s)^2 \longrightarrow (\sigma_g 2s)^2$ conduirait à un ion B_e^{++} doublement excité et à un état final $H_e^+(2s) + H_e(1s, 2s)\ 2^1S, 2^3S$; une telle excitation dont le seuil correspondrait à la position R du croisement entre $\sigma_u 1s$ et $\sigma_g 2s$ n'a pas été observée (à notre connaissance).

En résumé, même si l'on représente adiabatiquement les O.M., les états moléculaires $^{2S+1}\Lambda_{g,u}$ de He_2^+ auxquels elles donnent naissance, ont eux un caractère très diabatique, tout au moins pour les croisements à courte distance internucléaire. Pour de tels croisements, la théorie de Landau-Zener doit bien d'appliquer. Ne confondons pas ces croisements avec ceux qui auraient lieu entre deux configurations monoexcitées $(1s\sigma_g)^2 n\ell\sigma_g$ et $(1s\sigma_g)^2 n'\ell'\sigma_g$ à courte distance internucléaire, sur lesquels on émettait quelques doutes à la fin du paragraphe B.I.2.

Le problème est maintenant de connaître le caractère et le nombre des états moléculaires auxquels l'ion H_e^+ et l'atome H_e, l'un et l'autre dans des états déterminés (L_i, S_i), donnent naissance en se rapprochant, puis de trouver la ou les configurations auxquelles ces états sont associés. La représentation des états moléculaires par une seule configuration donne en général d'assez mauvais résultats aux grandes distances internucléaires. On sait par exemple que l'état fondamental de la molécule H_2, molécule isoélectronique de He_2^{++}, bien représenté par la configuration σ_g^2 pour R petit, ne se dissocie correctement en $H_A + H_B$ que si l'état moléculaire est représenté à grande distance R par $\sigma_g^2 - \sigma_u^2$, la configuration σ_g^2, elle, se dissociant à poids égal en H + H et $H^+ + H^-$. Ceci vient du fait qu'à courte distance R, $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$ sont bien séparées en énergie, alors qu'à grande distance R, ces deux O.M. sont dégénérées. Autrement dit, la correspondance entre un état représenté par une configuration et un état "atomes-séparés" n'est pas univoque: une configuration, donnée à courte distance internucléaire, peut donner plusieurs produits de dissociation et réciproquement chaque état "atomes-séparés" peut donner naissance à plusieurs configurations. A l'autre limite, chaque état de l'atome-unité B_e^{++} donne naissance à des états moléculaires bien représentés par une seule configuration, tout au moins pour les états monoexcités.

I.-4 Lien entre les états atomiques "séparés" et les états moléculaires à grand R.

Pour R=∞ , le système H_{e2}^+ se dissocie en :

—• $H_e(1snl)^{2S_1+1}L_1$ (où S_1=0,1 et L_1=0,1,2,... selon que l=0,1,2,... : Etats S,P,D,...)
et $H_e^+(n'l')^{2S_2+1}L_2$ (où S_2=1/2 et L_2=0,1,2,... selon que l'=0,1,2...)

$^3_{He}$, atome léger, est bien représenté par un couplage (L,S) mais des états du type ^3F, ^1F, ^3G sont assez fortement mélangés.

On peut aussi avoir comme produits de dissociation :
—• $H_e(nl,n'l') + H_e^+$ (Formation d'états autoionisants)
—• $H_e + H_e^+(nl)$ (Excitation de l'ion)
—• $H_e^- + H_e^{++}$ (Formation d'ions négatifs)

Le caractère et le nombre des états moléculaires associés à un couple d'états atomiques donnés s'obtient à partir des règles suivantes (Wigner-Witmer):

1) Rapprochant deux atomes se trouvant dans des états déterminés (L_1,S_1) et (L_2,S_2), on obtient une molécule dans différents états moléculaires. Soient $M_1=-L_1,\ldots,+L_1$ et $M_2=-L_2,\ldots,+L_2$ les projections de $\vec{L_1},\vec{L_2}$ sur $\vec{R}$; on a les états:

$$\Lambda = |M_1+M_2|$$

Chaque état $\Lambda=0$ (Σ) est simple , chaque état $\Lambda\neq 0$ est deux fois dégénéré $([\hat{\sigma}_v,\hat{L}_z]\neq 0)$

2) Le caractère de symétrie par réflexion dans un plan contenant $\vec{R}$ est "+" ou "-" (pour $\Lambda=0$) selon que : $(-1)^{L_1+L_2}.(-1)^{(\sum l)_1}.(-1)^{(\sum l)_2} = (-1)^{L_1+L_2}.I_1.I_2 = \pm 1$ Ainsi :

quels que soient n,n',n": $H_e(ns,n''s)\,S + H_e^+(n's)\,S \rightarrow \Sigma^+$
$H_e(ns,n''p)\,P + H_e^+(n'p)\,P \rightarrow \Sigma^+$
Par contre : $H_e(np,n''p)\,P + H_e^+(n'l)\,L \rightarrow \Sigma^-$

3) Les spins atomiques donnent en s'ajoutant le spin moléculaire $S=S_1+S_2,\ldots,S_1-S_2$:

$$2S+1\,\Lambda$$

4) On a affaire à deux atomes identiques se trouvant dans des états différents(sauf dans le cas $H_e^+(1s)+H_e^+(1s)$), par exemple un état neutre et un état ionisé. Alors chaque niveau déduit des règles précédentes 1),2),3) se dédouble en un niveau "g" et un niveau "u", états symétriques ou antisymétriques dans la permutation des états des atomes (inversion des électrons par rapport au centre de charge)

Si on a affaire à des atomes identiques dans des états identiques (par exemple $H_e^+(1s) + H_e^+(1s)$) un terme Σ^+ aura une parité $(-1)^S$ et un terme Σ^- une parité $(-1)^{S+1}$.

Exemple : $H_e(1sns)^3S + H_e^+(1s)^2S$. On a $L_1=L_2=0$ d'où $\Lambda=0$: états Σ ; puis $S_1=1$ et $S_2=1/2$ donnent $S=3/2$ ou $1/2$, donc les états Σ existent en doublet et en quadruplet. Tout les l et L étant nuls , ces états $^{2,4}\Sigma$ ont le caractère "+" ; enfin les noyaux étant identiques, les deux états $^2\Sigma^+$ et $^4\Sigma^+$ se dédoublent en : $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$, $^4\Sigma_g^+$ et $^4\Sigma_u^+$.

Le tableau -B.I est obtenu en appliquant les règles précédentes ; tous les niveaux d'une même ligne de ce tableau , dégénérés pour R= ∞ , se séparent à distance finie et lorsque R → 0 , ils tendent vers des états moléculaires de mêmes symétries , états issus de la levée de dégénérescence des états atomiques de l'atome-unité .

Lien entre les états de l'atome-unité (B_e^+) et les états moléculaires.

Le niveau atomique $B_e^+(nln'l'n"l")(L,S,I)$ où I est la parité de l'atome : $I=(-1)^{l+l'+l"+l'"}$ donne naissance à des niveaux moléculaires :

$$\Lambda = 0\ ,\ 1\ ,\ 2\ ,\ldots,L$$

de spin S et qui sont "g" ou "u" selon que I = +1 ou -1 .

De plus, pour les termes Σ , leur symétrie par réflexion est "+" ou "-" selon que $(-1)^L.I = \pm 1$ (Pour un seul électron L=l et tous les états σ donnent des états Σ^+)

Le tableau B.II- s'obtient en appliquant ces règles.

NB : Une même configuration de B_e^+ donne divers états (L,S) de même I, que l'on peut ordonner a priori en utilisant les règles de Hund: le niveau le plus profond correspond au S maximum (la fonction d'onde correspondante est la plus antisymétrique vis à vis de la permutation des coordonnées des électrons). Puis, pour S donné, le niveau le plus profond (le plus lié) correspond à L_{max}. Ex: $B_e^+(1s2p^2)$: la configuration $2p^2$ donne les états $^1S,^1D,^3P$; ajoutant l'électron 1s, on obtient (dans l'ordre du plus lié au moins lié): $^4P,\ ^2D,\ ^2P,\ ^2S$. Notons que tous ces niveaux sont autoionisants.

TABLEAU -B.I : Règles de Wigner-Witmer appliquées au système $H_e^+ + H_e$, $H_e^+ + H_e^+$, ...

Etats moléculaires pour R fini .		R INFINI .	Energie électronique en R = ∞ $H_e^+ + H_e$ (en u.a)	de H_e (en eV)
Etat initial de Dvoretski-Novick	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$H_e(1s^2)^1S + H_e^+(1s)$	- 4 ,90387	0 ,00000
Etat initial de la manip. J.P Grouard (L.P.O.C)	$^4\Sigma_g^+ , ^4\Sigma_u^+ , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s2s)^3S$ + "	- 4 ,17527	19 ,81779
	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s2s)^1S$ + "	- 4 ,14600	20 ,61389
$^4\Pi_g , ^4\Pi_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^4\Sigma_g^+ , ^4\Sigma_u^+ , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$		$He(1s2p)^3P$ + "	- 4 ,13319	20 ,96220
$^2\Pi_g , ^2\Pi_u$	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s2p)^1P$ + "	- 4 ,12386	21 ,21611
	$^4\Sigma_g^+ , ^4\Sigma_u^+ , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s3s)^3S$ + "	- 4 ,06870	22 ,71647
	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s3s)^1S$ + "	- 4 ,06128	22 ,91830
$^4\Pi_g , ^4\Pi_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^4\Sigma_g^+ , ^4\Sigma_u^+ , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$		$He(1s3p)^3P$ + "	- 4 ,05809	23 ,00511
$^4\Delta_g , ^4\Delta_u , ^2\Delta_g , ^2\Delta_u$ + les 8 types d'états de ^3P		$He(1s3d)^3D$ + "	- 4 ,05564	23 ,07164
$^2\Delta_g , ^2\Delta_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u ,$	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s3d)^1D$ + "	- 4 ,05563	23 ,07205
$^2\Pi_g , ^2\Pi_u ,$	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s3p)^1P$ + "	- 4 ,05515	23 ,08500
	$^4\Sigma_g^+ , ^4\Sigma_u^+ , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s4s)^3S$ + "	- 4 ,03652	23 ,59192
	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s4s)^1S$ + "	- 4 ,03359	23 ,67152
$^4\Pi_g , ^4\Pi_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^4\Sigma_g^+ , ^4\Sigma_u^+ , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$		$He(1s4p)^3P$ + "	- 4 ,03233	23 ,70585
$^4\Delta_g , ^4\Delta_u , ^2\Delta_g , ^2\Delta_u$ + les 8 types d'états de ^3P		$He(1s4d)^3D$ + "	- 4 ,03129	23 ,73404
Ions identiques dans des états identiques	$^1\Sigma_g^+ , ^3\Sigma_u^+$	$H_e^+(1s) + H_e^+(1s)$	- 4 ,00000	24 ,58529
Etats "ion excité"	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s^2)^1S + H_e^+(2s)$	- 3 ,40387	
	$^2\Pi_u , ^2\Pi_g , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s^2)^1S + H_e^+(2p)$	- 3 ,40387	
Ionisation de l'ion	$^1\Sigma_g^+ , ^1\Sigma_u^+$	$He(1s^2)^1S + H_e^{2+}$	- 2 ,90387	
Excitation double de l'atome	$^4\Pi_u , ^4\Pi_g , ^2\Pi_u , ^2\Pi_g , ^4\Sigma_g^- , ^4\Sigma_u^- , ^2\Sigma_g^- , ^2\Sigma_u^-$	$He(2p^2)^3P + H_e^+(1s)$	- 2 ,71058	59 ,65757
	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(2p^2)^1S + H_e^+(1s)$	?	
	$^2\Delta_g , ^2\Delta_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(2p^2)^1D + H_e^+(1s)$	?	
Excitation simultanée de l'ion et de l'atome	$^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s2s)^1S + H_e^+(2p)$	- 2 ,64600	
	$^2\Delta_g , ^2\Delta_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He(1s2p)^1P + H_e^+(2p)$	- 2 ,62386	
Etat "ion négatif"	$^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He^-(1s2s2p)^2P + H_e^{2+}$		20 , 60
Excitation triple	$^{2,4}\Delta_{u,g} , ^{2,4}\Pi_{u,g} , ^{2,4}\Sigma_{u,g}^-$	$He(2p^2)^3P + H_e^+(2p)$	- 1 ,21057	
Ionisation double	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$He^+(1s) + He^{2+}$	- 2 ,00000	
Etat "ion négatif"	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$H_e^-(1s2s^2) + He^{2+}$	- 2 , 1921	19 , 350
"	$^2\Pi_g , ^2\Pi_u ,$ $^2\Sigma_g^- , ^2\Sigma_u^-$	$H_e^-(1s2p^2)^2P + He_2^+$		21 , ?
"	$^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$H_e^-(1s2p^2)^2S + He_2^+$		
"	$^2\Delta_g , ^2\Delta_u , ^2\Pi_g , ^2\Pi_u , ^2\Sigma_g^+ , ^2\Sigma_u^+$	$H_e^-(1s2p^2)^2D + He_2^+$		21 , ?
$^3\Delta_u , ^1\Delta_g , ^3\Pi_u , ^3\Pi_g , ^1\Pi_u , ^1\Pi_g , ^1\Sigma_u^- , ^3\Sigma_g^- , ^1\Sigma_g^+ , ^3\Sigma_u^+$		$H_e^+(2p) + H_e^+(2p)$	- 1 , 0000	

L'"énergie de He", dernière colonne, est l'énergie d'excitation par rapport à $He(1s^2)$. Les énergies sont tirées des tables de C.E. Moore chaque fois que possible; celles des ions négatifs de G.J. Schulz (Rev. of Mod. Phys. 45 3, 378 (1973)).

TABLEAU -B. II : Etats moléculaires issus des états de l'atome-unité .

Energie électronique (en U.a)	R = O	R FINI : ${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{(\pm)}$ (configuration)
- 14 , 32768	$B_e^+(1s^2 2s)^2S$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2 2s\sigma_g)$
- 14 , 18215	$B_e^+(1s^2 2p)^2P$, I = -1	${}^2\Sigma_u^+ (1s\sigma_g^2 2p\sigma_u)$, ${}^2\Pi_u (1s\sigma_g^2 2p\pi_u)$
- 13 , 92553	$B_e^+(1s^2 3s)^2S$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2 3s\sigma_g)$
- 13 , 88786	$B_e^+(1s^2 3p)^2P$, I = -1	${}^2\Sigma_u^+ (1s\sigma_g^2 3p\sigma_u)$, ${}^2\Pi_u (1s\sigma_g^2 3p\pi_u)$
- 13 , 88076	$B_e^+(1s^2 3d)^2D$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2 3d\sigma_g)$, ${}^2\Pi_g (1s\sigma_g^2 3d\pi_g)$, ${}^2\Delta_g (1s\sigma_g^2 3d\delta_g)$
- 13 , 80140	$B_e^+(1s^2 4s)^2S$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2 4s\sigma_g)$
- 13 , 78638	$B_e^+(1s^2 4p)^2P$, I = -1	${}^2\Sigma_u^+ (1s\sigma_g^2 4p\sigma_u)$, ${}^2\Pi_u (1s\sigma_g^2 4p\pi_u)$
- 13 , 78336	$B_e^+(1s^2 4d)^2D$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2 4d\sigma_g)$, ${}^2\Pi_g (1s\sigma_g^2 4d\pi_g)$, ${}^2\Delta_g (1s\sigma_g^2 4d\delta_g)$
- 13 , 78326	$B_e^+(1s^2 4f)^2F$, I = -1	${}^2\Sigma_u^+ (1s\sigma_g^2 4f\sigma_u)$, ${}^2\Pi_u (1s\sigma_g^2 4f\pi_u)$, ${}^2\Delta_u (1s\sigma_g^2 4f\delta_u)$, ${}^2\Phi_u (1s\sigma_g^2 4f\varphi_u)$
- 13 , 65834	$B_e^{2+}(1s^2)^1S$, I = +1	${}^1\Sigma_g^+ (1s\sigma_g^2)$
ETATS AUTOIONISANTS	$B_e^+(1s2s^2)^2S$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g 2s\sigma_g^2)$
	$B_e^+(1s2s2p)^4P$, I = -1	${}^4\Sigma_u^+ (1s\sigma_g 2s\sigma_g 2p\sigma_u)$, ${}^4\Pi_u (1s\sigma_g 2s\sigma_g 2p\pi_u)$
	$B_e^+(1s2s2p)^2P$, I=-1	${}^2\Sigma_u^+ (1s\sigma_g 2s\sigma_g 2p\sigma_u)$, ${}^2\Pi_u (1s\sigma_g 2s\sigma_g 2p\pi_u)$
	$B_e^+(1s2p^2)^4P$, I = +1	${}^4\Sigma_g^- (1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$, ${}^4\Pi_g (1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$
	$B_e^+(1s2p^2)^2D$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$, ${}^2\Pi_g (1s\sigma_g 2p\pi_u 2p\sigma_u)$, ${}^2\Delta_g (1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$
	$B_e^+(1s2p^2)^2P$, I = +1	${}^2\Sigma_g^- (1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$, ${}^2\Pi_g (1s\sigma_g 2p\pi_u 2p\sigma_u)$
	$B_e^+(1s2p^2)^2S$, I = +1	${}^2\Sigma_g^+ (1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ ou $(1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$
	$B_e^+(1s2p3p)^{2,4}S_j^{2,4}P_j^{2,4}D$	$\{{}^2\Sigma_g^+ , {}^4\Sigma_g^+\} ; \{{}^2\Sigma_g^- , {}^4\Sigma_g^- , {}^2\Pi_g , {}^4\Pi_g\} ; \{{}^{2,4}\Sigma_g^+ , {}^{2,4}\Pi_g , {}^{2,4}\Delta_g\}$
- 9,17626 (^3P) - 9,11191 (^1P)	$B_e^{2+}(1s2p)={}^3P_j{}^1P$, I=-1	$\{{}^3\Sigma_u^+ , {}^3\Pi_u\} ; \{{}^1\Sigma_u^+ , {}^1\Pi_u\}$
- 8,49723	$B_e^+(1s3p)={}^3P{}^1P$, I = -1	{ " " " } { " , " }
	$B_e^{3+}(1s) = 1S$, I = +1	${}^1\Sigma_g^+$
	$B_e^{2+}(2p^2)^3P$, I = +1	${}^3\Sigma_g^- (2p\pi_u^2)$, ${}^3\Pi_g (2p\sigma_u 2p\pi_u)$
	$B_e^{2+}(2p^2)^1D$, I = +1	${}^1\Sigma_g^+ (2p\sigma_u^2)$, ${}^1\Pi_g (2p\sigma_u 2p\pi_u)$, ${}^1\Delta_g (2p\pi_u^2)$
	$B_e^{2+}(2p^2)^1S$, I = +1	${}^1\Sigma_g^+ (2p\sigma_u^2)$
	$B_e^{3+}(2p)^2P$, I = -1	${}^2\Sigma_u^+ , {}^2\Pi_u$

N.B A partir de la configuration atomique $B_e^+(1s2p^2)$, on peut construire les trois configur tions d'O.M : $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$, $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$, $(1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$ qui donnent comme états moléculair

$(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2) \longrightarrow {}^2\Sigma_g$, $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u) \longrightarrow {}^2\Pi_g , {}^2\Pi_g , {}^4\Pi_g$

$(1s\sigma_g 2p\pi_u^2) \longrightarrow {}^2\Sigma_g^+ , {}^2\Sigma_g^- , {}^4\Sigma_g^- , {}^2\Delta_g$. Il n'y a pas d'ambiguités pour associer le états ${}^2\Sigma_g^-$, ${}^2\Delta_g$, ${}^4\Sigma_g^-$, ${}^4\Pi_g$, aux états (L,S) de Russel-Saunders issus de $(1s2p^2)$; le problème de l'association des deux états ${}^2\Sigma_g^+$ et des deux états ${}^2\Pi_g$ à des états (L,S) donnés sera vu au §B.

A très courte distance internucléaire ($R < 1$ u.a) , un état moléculaire est en général correctement représenté par une seule configuration d'O.M ;dans le tableau B.II , cette configuration est indiquée entre parenthèses après le nom de chaque état .

En R=0 , les états d'une même ligne sont dégénérés et si la collision est assez "dure" pour que R=0 soit atteint , des transitions pourront y avoir lieu sous l'effet du couplage rotationnel dynamique. Comme chaque état est représenté par une configuration unique, la transition entre états correspond à une transition entre deux O.M, par exemple $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$ ou $3d\sigma_g \rightarrow 3d\pi_g$; au deuxième ordre , on peut avoir deux transitions successives ,équivalentes à une transition globale $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Delta_g$:

$$1s(2p\sigma_u^2) \rightarrow 1s\ (2p\sigma_u 2p\pi_u) \rightarrow 1s(2p\pi_u)^2$$

Sur le tableau B.II , nous avons représenté ces couplages par le signe ↶Ro↷ et pour simplifier nous ne l'avons fait figurer que dans les cas d'intérêt pratique où les états en R=0 sont directement reliés à l'état initial de la collision :

Si cet état initial est $H_e(1s^2) + H_e^+(1s)$, on verra que les états $^2\Sigma_u^+$ et $^2\Sigma g^+$ tendent respectivement (et diabatiquement) vers $B_e^+(1s^2 2p)$ et $B_e^+(1s2p^2)$.

Si l'état initial est $H_e(1s2s) + H_e^+(1s)$, on atteindra en particulier directement les états $B_e^+(1s^2 3p)$ et $B_e^+(1s2p3p)$.

Evidemment cetype de couplage rotationnel existe aussi pour $B_e^+(1s^2 4d)$ par exemple mais cet état ne sera atteint qu'après une transition par couplage radial à distance finie entre l'état initial $1s\sigma_g 2p\sigma_u^2$ et $1s\sigma_g^2 4d\sigma_g$. Quand ce couplage radial sera fort, le couplage rotationnel qui croit avec la vitesse sera faible ,et quand l'énergie sera suffisante pour que le couplage rotationnel soit fort , la probabilité de la transition préalable par couplage radial sera devenue faible , si bien que quelque soit l'énergie , cette suite de processus est du deuxième ordre.

En toute rigeur, si les énergiespurement électroniques de deux états Σ et Π tendent tangentiellement l'une à l'autre quand $R \rightarrow 0$, à cause du potentiel internucléaire en $4/R^2$ qui domine pour R très petit , le point R=0 n'est jamais atteint et on ne peut avoir de transitions que par effet tunnel jusqu'en R=0 où si on préfère avec un "Gap" d'énergie séparant les deux courbes à la distance minimum d'approche . C'est pourquoi les probabilités de transition de tels processus , à la différence des probabilités associées aux transitions en des pseudo-croisements à distances finies, ne présentent pas un seuil bien marqué (L'absence de seuil net est encore accentuée par le fait que l'élément matriciel de couplage dépend linéairement de la vitesse de collision)

N.B . D'aprés les tableauxprécédents , on voit que la loi de conservation de S au cours d'une collision ($\Delta S=0$) n'interdit pas les transitions $H_e(1^1S) \rightarrow H_e(3^3P)$ par exemple . En effet l'état initial $H_e(1^1S)+ H_e^+(^2S)$ donne un état $^2\Sigma_g^+$ (S=1/2) qui "pseudo-croise" un état $^2\Sigma_g^+$ menant à l'état final $H_e(3^3P)+H_e^+(^2S)$. La transition au pseudo-croisement satisfait à la règle $\Delta S=0$ mais S_1 passe de 0 à 1 .

Diagramme de corrélation des ETATS.

Le problème est maintenant de relier les états de symétries données définis en R =0 à ceux de mêmes symétries définis pour R infini .

Adiabatiquement ,il suffit de corréler l'état d'une symétrie donnée le plus lié en R=0 à l'état de même symétrie le plus bas en $R=\infty$ en appliquant la règle de non-croisement et ainsi de suite , Le seul intérêt d'un tel diagramme est de mettre en évidence les vrais croisementsentre états Σ et Π ou Π et Δ mais aucun des pseudo-croisements ne peut y apparaître (Les diagrammes de corrélation"adiabatiques" qui montrent des pseudo-croisements sont en fait des diagrammes diabatiques où on remplace en fin de construction les croisements entre états de même symétrie par des pseudo-croisements ; à vrai dire ,étant déduits de diagrammes diabatiques où l'interaction de configuration est négligée, ils ont peu de chance d'avoir de bonneslimites de dissociation)

On peut aussi faire un diagramme de corrélation Diabatique, chaque état étant représenté par une seule configuration (définition de Lichten) , l'énergie de l'état étant la somme des énergies des orbitales moléculaires qui participent à la configuration . Ces diagrammes mettront alors en évidence certains croisements d'états qui ne correspondent pas au croisement de deux O.M . Autrement dit la construction des O.M d'un système ne peut rendre compte de tous les croisements existant entre les états , l'exemple le plus connu étant celui des croisements de l'état :

$^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ avec les états $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g^2 nl\sigma_g)$

De plus , si très localement on peut faire une corrélation diabatique de part et d'autre d'un pseudo-croisement en représentant chacun des deux états par une seule configuration , la plus pondérée dans cette région de croisement, à l'extérieur de cette région il faudra réintroduire pour définir chaque état "diabatique" plusieurs configurations sous peine d'avoir de mauvaises limites de dissociation (Seuls les deux états fondamentaux $^2\Sigma_g$ et $^2\Sigma_u$ font exception). Autrement dit les états "diabatiques" de Lichten sont des états adiabatiques localement "diabatisés" Même en ce qui concerne les états fondamentaux , la construction de Lichten est ambiguë dans la mesure où ils sont construits à partir dé l'état adiabatique fondamental de H_{e2} duquel est extraitel'énergie soit de l'O.M $1s\sigma_g$, soit de l'O.M $2p\sigma_u$.

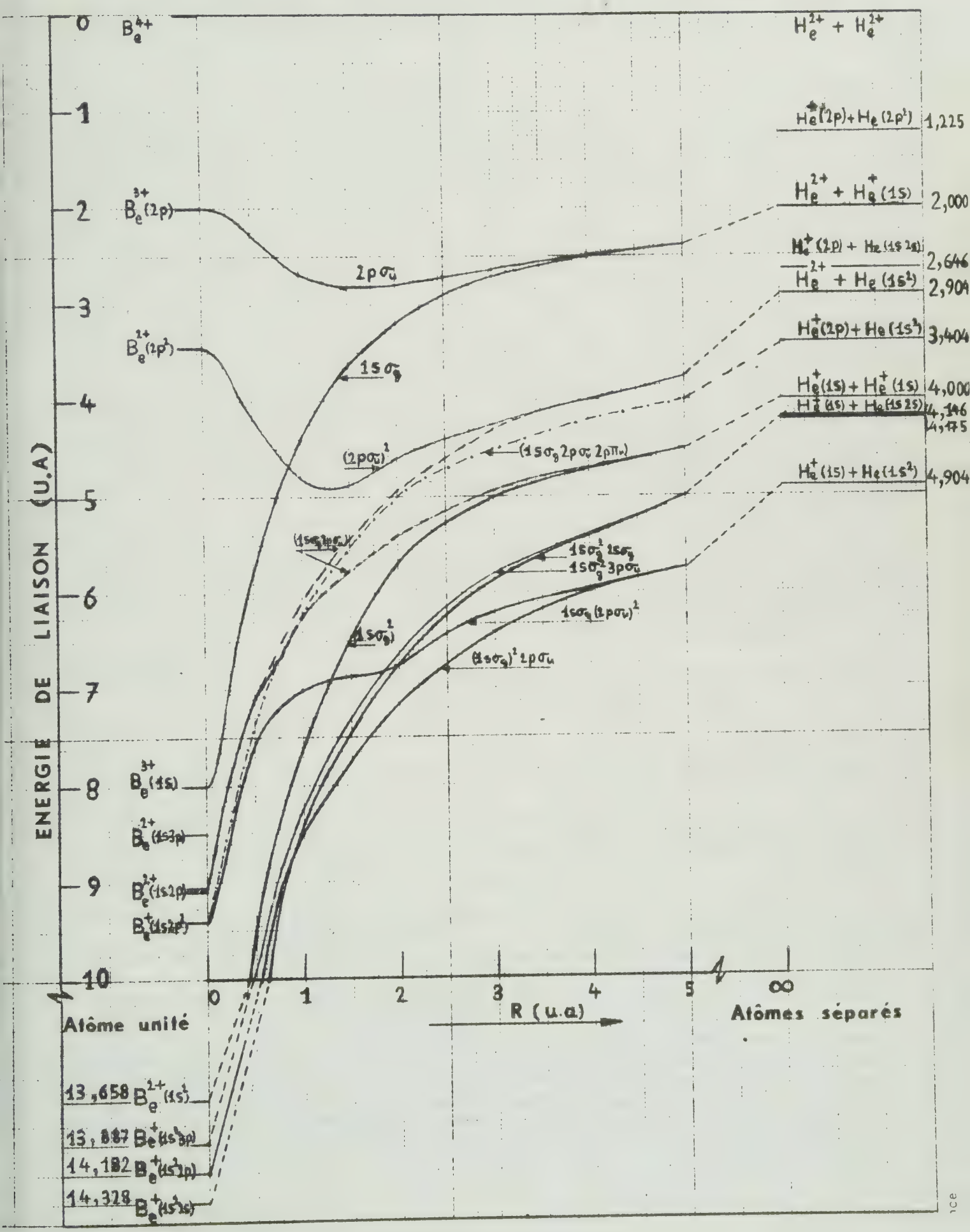
Quoi qu'il en soit , vu le grand nombre d'états moléculaires apparaissant dans les tableaux , les diagrammes seront très complexes; cependant ,on peut remplacer un diagramme concernant tous les états par une série de diagrammes plus ou moins indépendants en jouant sur le fait que :

- A uneexcellente approximation , les états "g" et "u" ne sont pas couplés entre eux et on peut construire séparément un diagramme "g"etun diagramme "u" (Dans l'échange de charge résonnant , $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$ interviennent simultanément: Il ne s'agit pas du résultat d'un couplage mais d'une simple superposition de deux ondes cohérentes issues du même état initial en R=O qui, ayant suivi des chemins différents au cours de la collision , se superposent avec un déphasage variable selon le paramètre d'impact).
- Négligeant le couplage spin-orbite , on peut séparer les diagrammes relatifs aux états doublets et quadruplets .
-A basse énergie , le couplage rotationnel est faible et l'état initial de collision ne comportant que des états Σ , on peut en première approximation se contenter de tracer les seuls états Σ .

La figure B. 6 montre le diagramme de corrélation de Lichten ; le moins que l'on puisse dire est qu'il n'est pas très parlant pour étudier des collisions où interviennent des états excités. Cette lacune a conduit Rosenthal puis Bardsley à effectuer le calcul ab-initio des états adiabatiques de H_{e2}^+ avec tous les avantages et inconvénientsque ce type de calcul comporte :

- Leur avantage est de donner une vue d'ensemble du réseau de courbes pour certaines gammes de variation du paramètre R , en particulier pour les grandes valeurs de R on obtient des limites de dissociation correctes , de bien indiquer la position des pseudo-croisements et de donner directement par l'estimation de la distance entre deux courbes en un point de pseudo-croisement une idée du couplage adiabatique en ce point (relation $2V_{12} = U_2^a(R_p) - U_1^a(R_p)$) . De plus , on peut utiliser le principe variationnel pour calculer les états fondamentaux de chaque catégorie de symétrie et donc obtenir avec une grande précision le fondamental $^2\Sigma_g$ et le fondamental $^2\Sigma_u$.
- Leur premier inconvénient est de ne pas être généralisable à d'autre systèmes. Puis , si l'état fondamental est calculé très précisément , il n'en va plus du tout de même pour les états excités . Même en sacrifiant un peu la précision sur le fondamental en vue d'obtenir une meilleure précision sur les états excités, l'accord entre les écarts relatifs des courbes théoriques et ce que laisse prévoir l'expérience (la différence entre les seuils d'excitation expérimentaux par exemple) reste faible. Puis si un processus quelconque au cours de la collision est plus particulièrement dicté par le comportement d'une O.M , ce comportement sera difficile à mettre en évidence à partir de courbes adiabatiques qui sont issues de la diagonalisation de H_{el} dans une base de départ comportant un grand nombre de configurations. Enfin lecalcul est souvent différent selon la plage de valeurs de R explorée (c.f Bardsley) si bien que Bardsley comme Rosenthal donnent quelques courbes pour $R \in (0 , 3$ u.a) (les cinq courbes $^2\Sigma_g^+$les plus basses) et quelques autres pour $R \in (10 , 60$ u.a),(celles des états se dissociant vers H_e dans les états n=3 et 4). On ne peut donc avoir à partir de leurs courbes ni les seuils d'excitation des niveaux finaux n=3 ,4 ... ni de renseignements sur les déphasages créés entre deux ondes parcourant ces niveaux puisque l'essentiel de ce déphasage est créé dans la zone de valeurs de R (de 2 à 10 u.a) où ces courbes n'ont pas été calculées. De plus, certaines caractéristiques des courbes (les puits et bosses des états"n=2" par exemple)ne sont pas interprètées (elles n'apparaissent même pas dans le calcul de Rosenthal)alors que l'expérience les met en évidence (Lorents et Olson)

FIGURE B.6


ENERGIE DE LIAISON (U.A)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
B_e^{4+}
$B_e^{3+}(2p)$
$B_e^{2+}(2p^2)$
$B_e^{3+}(1s)$
$B_e^{2+}(1s3p)$
$B_e^{2+}(1s2p)$
$B_e^{+}(1s2p^2)$
$H_e^{2+} + H_e^{2+}$
$H_e^{2+}(2p) + H_e(2p^2)$ 1,225
$H_e^{2+} + H_e^{+}(1s)$ 2,000
$H_e^{+}(2p) + H_e(1s^2 2s)$ 2,646
$H_e^{2+} + H_e(1s^2)$ 2,904
$H_e^{+}(2p) + H_e(1s^2)$ 3,404
$H_e^{+}(1s) + H_e^{+}(1s)$ 4,000
$H_e^{+}(1s) + H_e(1s2s)$ 4,146
4,175
$H_e^{+}(1s) + H_e(1s^2)$ 4,904
$2p\sigma_u$
$1s\sigma_g$
$(2p\sigma_u)^2$
$(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$
$(1s\sigma_g 1s\sigma_u)$
$1s\sigma_g^2 1s\sigma_g$
$1s\sigma_g^2 3p\sigma_u$
$1s\sigma_g (2p\sigma_u)^2$
$(1s\sigma_g)^2 2p\sigma_u$
$(1s\sigma_g^2)$
0
1
2
3
4
5
∞
R (u.a)
Atôme unité
Atômes séparés
13,658 $B_e^{2+}(1s^1)$
13,887 $B_e^{+}(1s^1 3p)$
14,182 $B_e^{+}(1s^1 2p)$
14,328 $B_e^{+}(1s^1 2s)$

Avant d'aller plus avant et de proposer une méthode de construction des états excités différente de celles proposées jusqu'à présent, méthode qui sera complémentaire de la détermination précise par les méthodes usuelles des états fondamentaux, faisons le point de ce que l'on peut considérer comme acquis et de ce qui ne va pas dans un diagramme de corrélation comme celui de Lichten (ou de ce qui n'y figure pas).

Résumé du § I 1) à 4)

Au I.1), nous avons donné les courbes d'énergie potentielle de H_2^+ (calculées)et, en parallèle, le diagramme de corrélation de H_2^+. Ce dernier, s'il semble moins utile que les courbes pour l'étude du système H_2^+ lui-même, présente néanmoins un grand intérêt dans la mesure où il est généralisable à l'étude de systèmes multiélectroniques dans lesquels un électron peut être considéré comme étant en interaction faible avec les autres électrons, faible vis à vis de l'énergie associée à l'échange de l'électron entre deux centres.

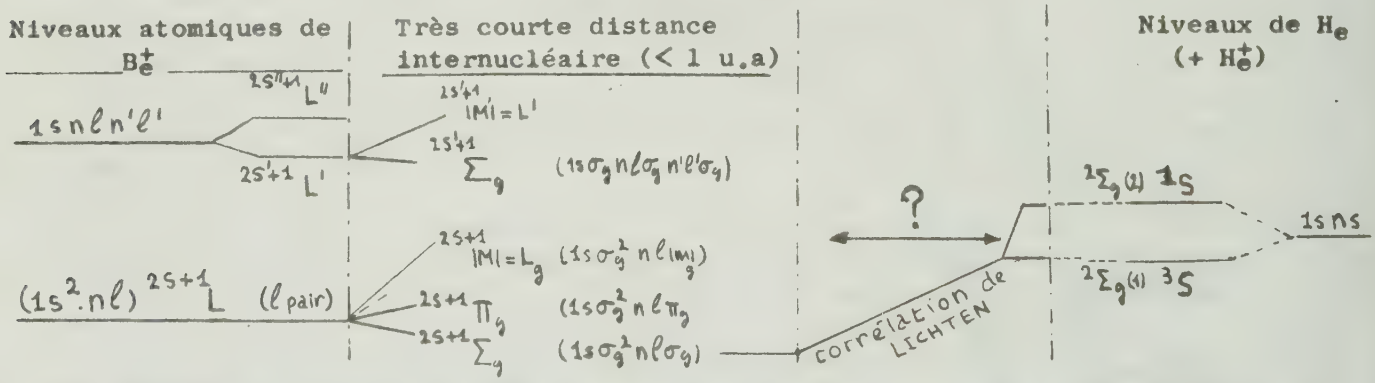
Au I.2), nous avons rappelé la forme des niveaux atomiques aux deux limites R = O et R = ∞ quand ils sont représentés par une seule configuration et montré comment s'opère la levée de dégénérescence, entre niveaux singlets et triplets issus de la même configuration atomique (interaction d'échange entre électrons). Puis nous avons défini l'orbitale moléculaire d'un électron de He_2^+ et son lien avec les orbitales atomiques dans les deux limites R = O et R = ∞ . Nous avons donné pour ces O.M. :

- le diagramme de corrélation adiabatique (sans croisement),
- le diagramme de corrélation diabatique (extension du modèle donné par H_2^+).

Au I.3), nous donnons les états moléculaires qui peuvent être déduits de la donnée d'une configuration d'O.M. et la fonction d'onde (déterminant ou combinaison linéaire de déterminants des fonctions d'ondes des O.M.) susceptible de bien représenter un état à courte distance internucléaire; mais il restera à voir comment se dissocient ces états.

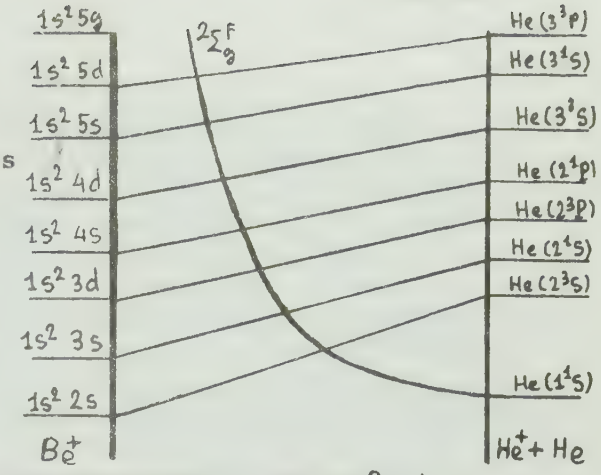
Au I.4), nous donnons la correspondance entre les états atomiques aux limites R = O et R = ∞ et les types (quant à leurs symétries) d'états moléculaires auxquels ils donnent naissance, ainsi que leur nombre, mais sans pouvoir dire pour l'instant comment associer l'un de ces états à l'un de ceux définis au I.3), tout au moins la correspondance entre les configurations et les états moléculaires à grand R.

Le tableau ci-dessous résume ce que l'on connait:



Il faut trouver la corrélation des états atomiques à l'infini aux états représentés en simple configuration au voisinage de R = O, et la corrélation devrait:

1) respecter les règles de Wigner-Witmer en R = O et R = ∞ (conservation du nombre d'états),
2) respecter pour les états excités un diagramme de corrélation du type introduit au I.2), c'est à dire bien mettre en évidence que le caractère de l'état excité est essentiellement celui de l'O.M. de l'électron excité,
3) conserver la représentation par une seule configuration de l'état à courte distance et en particulier dans la région R ∈ (1-1,5 u.a) où les calculs adiabatiques montrent de nombreux pseudo-croisements dont l'expérience confirme le caractère très diabatique (interaction de configuration très faible).



Si l'on considère la corrélation de Lichten, on a schématiquement la figure ci-contre. En fait chaque état atomique à l'infini donne un nombre d'états moléculaires d'une symétrie donnée (disons $2\,\Sigma_g^+$ dans la suite), bien défini.

Supposons comme Lichten que les états moléculaires sont représentés par une configuration $(1s\sigma_g)^2 nl\sigma_g$, et appliquons simplement la conservation du nombre d'états:

Aux états n = 2 à l'infini ($2^{1,3}S$, $2^{1,3}p$) correspond 4 états $2\Sigma_g^+$ et donc à courte distance on devrait y associer les 4 états: $(1s\sigma_g)^2 2s\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 3s\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 3d\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 4s\sigma_g$.

Aux états n = 3 à l'infini ($3^{1,3}S$, $3^{1,3}p$, $3^{1,3}D$) correspondent 6 états $^2\Sigma_g^+$ et donc on devrait y associer à courte distance les configurations: $(1s\sigma_g)^2 4d\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 5s\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 5d\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 5g\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 6s\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 6d\sigma_g$.

Aux états He($4^{3,1}S$) correspondrait $(1s\sigma_g)^2 6g\sigma_g$, $(1s\sigma_g)^2 7s\sigma_g$.

Ce qui en fin de compte revient à établir pour l'électron excité la correspondance

$5s\sigma_g \longleftrightarrow \sigma_g 3s$, $7s\sigma_g \longleftrightarrow \sigma_g 4s$.

Cette corrélation ne correspond absolument plus à celle du système H_2^+ qui pour un état n = 4 devrait bien s'appliquer (orbitale de Rydberg). On ne peut donc pas associer tous les états monoexcités à l'infini ($He(1sn_s l_s)+He^+$ (1s) uniquement à des états monoexcités $Be^+(1s^2 n_u l_u)$ de l'atome unité.

Par contre, si chaque configuration $Be^+(1s^2 nl)$ correspond à un seul état atomique à l'infini (le singlet ou le triplet), on retrouvera pour l'électron nl la corrélation du type H_2^+; il faut donc admettre que l'un des deux états atomiques associés à la même configuration He(1snl) + He^+ donne naissance à un état $2\Sigma_g^+$ qui ne tend pas vers un état monoexcité de Be^+ mais vers un état diexcité de $Be^{+\bullet}$. L'association d'états diexcités à un état monoexcité à l'infini est facile à mettre en évidence.

Prenons le cas de $He^+(1s)$ + $He(1s2s)^{1,3}S$. A l'infini les deux électrons 1s peuvent se mettre dans deux O.M. $\sigma_g 1s$ ou $\sigma_u 1s$, corrélées respectivement à $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$ et l'électron 2s dans les O.M: $\sigma_g 2s$ ou $\sigma_u 2s$, corrélées à $2s\sigma_g$ ou $3p\sigma_u$ d'où les configurations, associées à l'état à l'infini (toutes de caractère $2\Sigma_g^+$):

$(1s\sigma_g)^2 2s\sigma_g \longleftrightarrow (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g 2s)$ 1 doublet $^2\Sigma_g^+$

$1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u \longleftrightarrow (\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s)(\sigma_u 2s)$ 2 doublets $^2\Sigma_g^+$

$(2p\sigma_u)^2 2s\sigma_g \longleftrightarrow (\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)$ 1 doublet $^2\Sigma_g^+$

Il y a en plus un quadruplet $^4\Sigma_g^+$ associé à la configuration à trois couches non pleines: cf I.3).

Du coup, si le diagramme de corrélation de chaque O.M. est, par définition, bien suivi, on a quatre doublets $^2\Sigma_g^+$ à l'infini au lieu des deux imposés par les règles de Wigner-Witmer.

On verra que deux d'entre eux, s'ils correspondent bien à deux électrons 1s et un électron 2s, sont en fait associés à des états à l'infini $He^+(2s)$ + He ($1s^2$) ou $He^-(1s^2 2s)$ (non lié) + He^{++}.

Au § II.1), nous allons établir de façon systématique la correspondance:

$$\left\{\begin{matrix}\text{configurations} \\ \text{moléculaires}\end{matrix}\right\} \Longleftrightarrow \left\{\text{états atomiques}\right\}$$

à partir de la correspondance:

$$(OM)_g = \frac{OA_A + OA_B}{\sqrt{2}}$$

$$(OM)_u = \frac{OA_A - OA_B}{\sqrt{2}}$$

(où OA_A = orbitale atomique centrée sur A).

Les états atomiques (et moléculaires) étant représentés par des déterminants des OA (et des OM).

Ce type de développement a déjà été utilisé par Mc Carrol-Piacentini (J. Phys. B 3 1336 (1970)) pour l'étude du couplage rotationnel dans He_2^+ (peuplement d'états $^2\Pi_{g,u}$) mais avec l'élimination arbitraire de certains produits de dissociation qui, s'ils sont instables, ($He^-(1s^2 2s)$ n'est pas lié)*, n'en n'existent pas moins pour autant,

en tant que voie de sortie de la collision. Leurs "états diabatiques" sont aussi ambigüs que ceux de Lichten, c'est à dire, sont diabatiques à courte distance, mais ensuite sont adiabatiques (interaction de configuration), dans la mesure où ils imposent aux électrons "internes" $(1s\sigma_g)^2$ de l'état $(1s\sigma_g^2\ 2p\pi_u)^2\Pi_u$ par exemple, les limites de dissociation (expérimentale) de la configuration $(1s\sigma_g)^2$ de H_2 .

Ces correspondances établies et certaines de leurs caractéristiques permettant de s'éclaircir les idées, nous pourrons alors proposer une méthode de construction des états moléculaires, diabatiques dans la mesure où ils se croisent, mais non représentés par une configuration unique comme ceux de Lichten, états que nous appelerons donc "semi-diabatiques".

---

* Si dans l'exemple choisi , l'ion négatif $H_e^-(1s^2 2s)$ n'est pas lié , par contre l'ion négatif $H_e^-(1s2p^2)$, qui peut provenir de la configuration $(1s\sigma_g 2p\pi_u^2)^2\Delta_g$, est lui un état lié et donc est expérimentalement détectable.

II. CONSTRUCTION DES ETATS MOLECULAIRES "SEMI-DIABATIQUES" DE He_2^+

II.-1) Correspondance entre états atomiques à l'infini et configurations moléculaires.

Nous partirons de l'état fondamental à l'infini $H_e(1s^2) + H_e^+(1s)$ et nous suivrons jusqu'en R = 0 les états moléculaires auquels il donne naissance en nous servant du diagramme de corrélation des O.M. qui les composent. A partir de la représentation des états par une seule configuration valable à courte distance R, nous cataloguerons tous les états qui peuvent être peuplés à partir des états moléculaires associés au fondamental à l'infini; ces états peuplés étant représentés par une seule configuration et choisissant l'un d'entre eux, on étudiera sa limite de dissociation. S'il se révèle que cette limite est une C.L. d'états "atomiques" différents, nous serons amenés à conclure que d'autres configurations doivent nécessairement se dissocier vers les mêmes états à l'infini (conservation du nombre d'états), à déterminer ces autres configurations (on a déjà annoncé la couleur au(5°.I) à la fin) et à calculer de nouveau leurs modes de dissociation. On aboutira finalement à une correspondance de 4 configurations avec "4 états atomiques séparés". On verra en particulier que les états singlet et triplet à l'infini ne sont pas des C.L. quelconques des 4 configurations mais que chacun d'entre eux se met sous forme d'une C.L. de deux C.L. (à deux configurations chacune) qui correspondent chacune à des propriétés de dissociation du"Coeur"(les deux électrons ls) bien définies.

II.-1)a. Etat fondamental

Pour R = ∞ , on a : $H_e(1s^2)\,^1S + H_e^+(1s)$ (1)

Les états atomiques dans l'approximation du champ central sont tels que :

-. A possède deux électrons ls , de spins α et β, dans le champ d'une charge effective $Z \neq 2$ (Noyau partiellement écranté)

-. B a un électron ls , de spin α ou β dans le champ d'une charge effective Z'=2 .

Soit $\Phi_A = |A,1s,\alpha,Z\rangle$, $\Phi_B = |B,1s,\beta,2\rangle$, $\bar{\Phi}_A = |A,1s,\beta,Z\rangle$ les orbitales atomiques normées à l'unité.

Un électron ls sur A donne la C.L : $\Phi_A = \dfrac{\sigma_g 1s \pm \sigma_u 1s}{\sqrt{2}}$ ou $\bar{\Phi}_A = \dfrac{\overline{\sigma_g 1s} \pm \overline{\sigma_u 1s}}{\sqrt{2}}$ (2)

Un électron ls sur B donne la C.L : $\Phi_B = \dfrac{\sigma_g 1s \mp \sigma_u 1s}{\sqrt{2}}$

Φ_A et Φ_B étant dégénérés pour R=∞ sont des états non stationnaires.Le signe± dans les expressions précédentes est une convention; ce n'en n'est plus une pour les relations inverses : $\sigma_g 1s = \dfrac{\Phi_A + \Phi_B}{\sqrt{2}}$, $\sigma_u 1s = \dfrac{\Phi_A - \Phi_B}{\sqrt{2}}$ (3)

L'état "atomes séparés" s'écrit $\Phi_A \bar{\Phi}_A \Phi_B$, toujours dans l'approximation des électrons indépendants , soit après antisymétrisation par rapport aux trois électrons:

$\Psi_{AAB} = \| \Phi_A \bar{\Phi}_A \Phi_B \|$ ou , si P_{12} , P_{13} sont les opérateurs de permutation des électrons 1 et 2 , 1 et 3 :

$$\Psi_{AAB} = \| \Phi_A \bar{\Phi}_A \Phi_B \| = \frac{1}{\sqrt{3!}}(1 - P_{12} - P_{13})\left[\Phi_B \alpha(1)\, \Phi_A(2)\, \bar{\Phi}_A(3)\, \{\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)\}\right]$$ (normé à l'unité)

Suivant les règles de Wigner-Witmer, il correspond à l'état (1) deux états moléculaires : $^2\Sigma_g^{+F}$ et $^2\Sigma_u^{+F}$. Ces états s'écrivent :

$$^2\Sigma_g^{+F} = \frac{\Psi_{AAB} + \Psi_{BBA}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\| \Phi_B \Phi_A \bar{\Phi}_A \| + \| \Phi_A \Phi_B \bar{\Phi}_B \|\right\}$$
$$^2\Sigma_u^{+F} = \frac{\Psi_{AAB} - \Psi_{BBA}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\| \Phi_B \Phi_A \bar{\Phi}_A \| - \| \Phi_A \Phi_B \bar{\Phi}_B \|\right\} \quad (4)$$

Introduisant l'opérateur P_{AB} tel que : $P_{AB} \| \Phi_B \Phi_A \bar{\Phi}_A \| = \| \Phi_A \Phi_B \bar{\Phi}_B \|$, on a :

$$^2\Sigma_g^{+F} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + P_{AB}) \| \Phi_B \Phi_A \bar{\Phi}_A \| \quad , \quad ^2\Sigma_u^{+F} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{AB}) \| \Phi_B \Phi_A \bar{\Phi}_A \| \quad (5)$$

Remplacant dans (4) $\Phi_A, \bar{\Phi}_A, \Phi_B, \bar{\Phi}_B$ par leurs C.L de M.O, on a :

$$^2\Sigma_{(g)}^{+F} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left\| \frac{\sigma_g 1s + \sigma_u 1s}{\sqrt{2}} \quad \frac{\overline{\sigma_g 1s} + \overline{\sigma_u 1s}}{\sqrt{2}} \quad \frac{\overline{\sigma_g 1s} - \overline{\sigma_u 1s}}{\sqrt{2}} \right\| \pm \left\| \frac{\sigma_g 1s - \sigma_u 1s}{\sqrt{2}} \quad \frac{\overline{\sigma_g 1s} - \overline{\sigma_u 1s}}{\sqrt{2}} \quad \frac{\sigma_g 1s + \sigma_u 1s}{\sqrt{2}} \right\| \right\}$$

Un déterminant à deux colonnes identiques étant nul , on a :

$$^2\Sigma_g^{+F} = \| \sigma_u 1s\, \overline{\sigma_u 1s}\, \sigma_g 1s \| \quad , \quad ^2\Sigma_u^{+F} = \| \sigma_g 1s\, \overline{\sigma_g 1s}\, \sigma_u 1s \| \quad (6)$$

Diabatiquement et adiabatiquement, on a les corrélations :

$$2p\sigma_u \longleftrightarrow \sigma_u 1s \quad , \quad 1s\sigma_g \longleftrightarrow \sigma_g 1s$$

• — L'état $^2\Sigma_u^{+F}$ ne pose pas de problèmes ; il tend vers l'état le plus lié de type "u" en R=O : $B_e^+(1s^2 2p_o)$ et croisera seulement l'état issu de $B_e^+(1s^2 2s)$ qui , étant du type "g", n'interagit pas avec lui . En R=O, $^2\Sigma_u^{+F}$ peut peupler par couplage rotationnel l'état $^2\Pi_u$ $(1s\sigma_g \overline{1s\sigma_g} 2p\pi_u)$ avec lequel il est dégénéré à cette limite , état $^2\Pi_u$ qui se dissocie vers $H_e(1s2p)+H_e^+(1s)$. Il s'agit d'une transition à un électron : $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$

• — L'état $^2\Sigma_g^{+F}$ est diabatiquement toujours représenté par la configuration $1s\sigma_g\, 2p\sigma_u^2$ et tend donc vers l'état diexcité de Be^+: $1s2p^2$. Ceci étant , il va croiser tous les états de même symétrie $^2\Sigma_g^+$ qui sont issus des états monoexcités de Be^+: $1s^2 2s$, $1s^2 3s$, $1s^2 3d$,...,le continuum de H_{e2}^+ et l'état $^2\Sigma_g^+$ issu de $B_e^+(1s2s^2)$. Aux courtes distances internucléaires où ont lieu ces croisements, on peut admettre que les états croisés sont bien représentéspar une seule configuration du type $(1s\sigma_g^2 n_u l_u \sigma_g)$ et donc ces états ne peuvent être peuplés que par des transitions à deux électrons:

$$(2p\sigma_u)^2 \longrightarrow (1s\sigma_g n_u l_u \sigma_g)$$

C'est l'interaction de configuration qui provoque la transition dans la représentation diabatique.Si on tenait compte de l'interaction de configuration dans le calcul des états , les potentiels obtenus ne se croiseraient plus et les transitions entre les états adiabatiques ainsi obtenus seraient assurées par des opérateurs d^2/dR^2 du mouvement nucléaire.Adiabatiquement, l'état $^2\Sigma_g^+$ tend vers l'état issu de $B_e^+(1s^2 2s)$ (c'est lui qui croise l'état $^2\Sigma_u^{+F}$ défini précédemment).

Dans la limite R=O, l'état diabatique $^2\Sigma_g^{+F}$ est dégénéré avec des états $^2\Pi_g$ et $^2\Delta_g$ qu'il peut peupler par couplage rotationnel (transition à un électron $\sigma_u \to \pi_u$ pour $^2\Pi_g$ ou suite de deux transitions à un électron $\sigma_u\sigma_u \to \pi_u\overline{\pi_u} \to \pi_u\pi_u$ pour $^2\Delta_g$). La configuration $1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u$ ainsi peuplée est à couches ouvertes (les trois)et les états associés ainsi que les limites de dissociation seront étudiées plus loin. Disons simplement pour l'instant qu'il correspond deux doublets $^2\Pi_g$ associés à $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$; si on tient compte de l'interaction entre électrons , la dégénérescence de ces deux doublets sera levée: L'un sera associé à l'état ^2D (c'est lui qui est dégénéré avec $^2\Sigma_g^{+F}$) et l'autre à l'état ^2P de Be^+.

L'état issu de $B_e^+(1s2s^2)$ peut être peuplé par des transitions à deux électrons:

$$2p\sigma_u\overline{2p\sigma_u} \longrightarrow 2s\sigma_g\overline{2s\sigma_g}$$

et cet état se dissociera uniquement vers des états "atomes séparés" diexcités.

Enfin il n'est pas exclu que l'état $^2\Sigma_g^{+F}$ puisse peupler par couplage radial à la limite R=O des états $^2\Sigma_g^+$ associés à $B_e^+(1s2p_1 2p_{-1})^2S$ ou $B_e^+(1s2s3s)$ ou $B_e^+(1s2p3p)$ mais dans ce cas, quelquesoit la représentation adoptée pour les états , la transition se fera avec un "saut" . La même remarque peut être faite pour l'état fondamental $^2\Sigma_{u+}^{+F}$ qui pourrait peupler par couplage radial dans l'atome-unité les états $B_e^+(1s^2 3p)$, $B_e^+(1s^2 4p)$,... Si ce type de transitions est très improbable à basse énergie, il peut avoir une influence non négligeable,justement à cause du "gap" à franchir qui en fait l'analogue d'un pseudo-croisement très adiabatique, aux énergies($>$ 1 keV) où l'on suppose en général que l'excitation par couplage radial à distance finie est devenu négligeable(ce qui est vrai) et où l'on en profite pour ne tenir compte que du couplage rotationnel en R=O.
(Comment expliquer alors les oscillations de la S.E.T d'excitation du niveau $H_e\, 4^3S$ au dessus de 1 keV , niveau qui n'est pas l'aboutissement d'un état Π ; quant aux cascades $4^3P \longrightarrow 4^3S$, si on ne connait pas la S.E.T de 4^3P, l'exemple que nous donne la S.E.T de 3^3P et sa relation avec 3^3S laisse prévoir que les cascades ne sont pas responsables de ces oscillations des niveaux $H_e^{1,3}S$)

N.B-On appelle parfois les opérateurs intervenant dans (5) : Opérateur "Gerade" $\hat{G}$ et opérateur "Ungerade" $\hat{U}$: $\hat{G} = 2(1 + P_{AB})$, $\hat{U} = 2(1 - P_{AB})$

(5) s'écrit alors: $\hat{G}\,\|\Phi_B \Phi_A \overline{\Phi}_A\| = 2\sqrt{2}\,\|\sigma_u \overline{\sigma_u}\, \sigma_g\| = \|\Phi_A - \Phi_B \quad \overline{\Phi}_A - \overline{\Phi}_B \quad \Phi_A + \Phi_B\|$

$\hat{U}\,\|\Phi_B \Phi_A \overline{\Phi}_A\| = 2\sqrt{2}\,\|\sigma_g \overline{\sigma_g}\, \sigma_u\| = \|\Phi_A + \Phi_B \quad \overline{\Phi}_A + \overline{\Phi}_B \quad \Phi_A - \Phi_B\|$

Il faut prendre quelques précautions pour définir ces opérateurs si on veut les appliquer à des états Π , Φ_Λ (Λ impair).
En fin l'état $\|\sigma_g \overline{\sigma_g}\, \sigma_u\|$ par exemple peut s'écrire sous la forme développée:

$$^2\Sigma_u = \frac{1}{\sqrt{3!}}(1 - P_{12} - P_{13})\left[\sigma_u\alpha(1)\ \sigma_g(2)\,\sigma_g(3)\left\{\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)\right\}\right]$$

II .-1)b. Etat excité $(^2\Pi_u)$ à partir de $^2\Sigma_u^+$

Etudions la limite de dissociation du seul état excité qui est peuplé en un point de dégénérescence (ici R=0) par l'état initial $^2\Sigma_u^{+F}$: $^2\Pi_u(1s^2 2p)$; le cas des états peuplés avec un"saut" sera vu plus loin. A l'état ayant une seule couche non pleine $^2\Pi_u(1s\sigma_g\overline{1s}\overline{\sigma_g}2p\pi_u)$ correspond un seul doublet représenté par le déterminant:

$$^2\Pi_u = \frac{1}{\sqrt{3!}}(1-P_{12}-P_{13})\left[\pi_u(1)\alpha(1)\,\sigma_g(2)\,\sigma_g(3)\{\alpha(2)\beta(3)-\alpha(3)\beta(2)\}\right] = \|\pi_u\alpha\ \ \sigma_g\alpha\ \ \overline{\sigma_g}\beta\| = \|\pi_u\ \ \sigma_g\ \ \overline{\sigma_g}\|$$

pour la composante $M_s=+1/2$. Soit Ψ_A et Ψ_B les orbitales atomiques correspondant à un électron $\pi_u 2p$ appartenant respectivement à A et B (Le diagramme de corrélation donne en effet: $2p\pi_u \longleftrightarrow \pi_u 2p$). Remplacant les O.M par leurs C.L d'orbitales atomiques, on obtient:

$$^2\Pi_u = \frac{1}{2\sqrt{2}}\|(\Phi_A+\Phi_B)\ \ (\overline{\Phi}_A+\overline{\Phi}_B)\ \ (\Psi_A+\Psi_B)\|$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}\{\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Phi_B\overline{\Phi}_B\Psi_B\| + \|\Phi_A\overline{\Phi}_B\Psi_A\| + \|\Phi_B\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Phi_B\overline{\Phi}_B\Psi_A\| + \|\Phi_A\overline{\Phi}_B\Psi_B\| + \|\Phi_B\overline{\Phi}_A\Psi_B\| + \|\Psi_B\Phi_A\overline{\Phi}_A\|\} \quad (6)$$

Introduisant les opérateurs $(1\pm P_{AB})$, on a:

$$^2\Pi_u = \frac{1}{2\sqrt{2}}(1+P_{AB})\{\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Psi_A\Phi_B\overline{\Phi}_B\| + \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| + \|\Phi_B\overline{\Phi}_A\Psi_A\|\} \quad (7)$$

Le dernier déterminant peut encore être écrit sous la forme:

$$\|\Phi_B\overline{\Phi}_A\Psi_A\| = \tfrac{1}{2}\|\Phi_B\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \tfrac{1}{2}\|\Phi_B\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \tfrac{1}{2}\|\Phi_B\Phi_A\overline{\Psi}_A\| - \tfrac{1}{2}\|\Phi_B\Phi_A\overline{\Psi}_A\|$$
$$= \tfrac{1}{2}\|\Phi_B(\overline{\Phi}_A\Psi_A+\overline{\Psi}_A\Phi_A)\| + \tfrac{1}{2}\|\Phi_B(\overline{\Phi}_A\Psi_A-\overline{\Psi}_A\Phi_A)\|$$

soit en définitive:

$$^2\Pi_u = \frac{1}{2\sqrt{2}}(1+P_{AB})\left[\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Psi_A\Phi_B\overline{\Phi}_B\| + \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| + \left(-\tfrac{1}{2}\right)\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A+\Phi_A\overline{\Psi}_A)\| - \tfrac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A-\Phi_A\overline{\Psi}_A)\|\right] \quad (8)$$

- Le premier terme correspond à trois électrons sur A (ou sur B) : C'est l'état "ion négatif" $H_e^-(1s^2 2s) + H_e^{++}$, cet ion négatif H_e^- n'existe pas dans un état lié .
- Le second terme correspond à l'excitation de l'ion H_e^+ vers l'état 2p :
  $H_e(1s^2)^1S + H_e^+(2p)$
- Le troisième terme correspond à la dissociation :
  $H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^3P$, l'atome d'hélium étant dans l'état de spin $S_1=1$, $M_{s1}=+1$
  Le quatrième terme correspond à la même dissociation , l'atome d'hélium étant dans un état de spin $S_1=1$, $M_{s1}=0$.
- Le cinquième terme enfin représente l'état final:
  $H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^1P$; l'atome d'hélium est dans un état singlet .

On voit donc apparaître quatre produits de dissociation d'énergies très différentes. Pour satisfaire à la conservation du nombre d'états , on doit envisager l'existence de trois autres doublets $^2\Pi_u$ à courte distance internucléaire représentés par une seule configuration chacun et ayant les mêmes produits de dissociation. On peut trouver ces doublets en prenant le problème en sens inverse: Partant de deux électrons 1s et d'un électron $\pi 2p$ à l'infini, on peut former trois configurations ayant le caractère résultant $^2\Pi_u$:

$(\sigma_g 1s^2 \pi_u 2p)$ c'est le doublet que l'on vient d'étudier.
$(\sigma_u 1s^2 \pi_u 2p)$ qui donne naissance à un doublet (une couche ouverte)
$(\sigma_g 1s \sigma_u \overline{1s} \pi_g 2p)$ qui donne naissance à deux doublets (trois couches ouvertes)

Mc Carrol et Piacentini éliminent les états "ion négatif" et "ion excité"en partant de (6) et en exigeant que la limite de dissociation du coeur $\sigma_g 1s^2$ soit du type de la dissociation de la molécule H_2 au fondamental (H + H). Ils prennent donc pour dissociation de $\sigma_g 1s^2$: $\Phi_A\overline{\Phi}_B + \Phi_B\overline{\Phi}_A$ et éliminent $\Phi_A\overline{\Phi}_A + \Phi_B\overline{\Phi}_B$ .Ceci n'est pas possible si on ne fait pas intervenir l'interaction de configuration :Leurs états "diabatiques" sont en fait adiabatiques (calculés avec une interaction de configuration). Si nous éliminons arbitrairement les deux premiers termes de (7), on obtient

après renormalisation:

$$({}^2\Pi_u)^{Ad} = \frac{1}{2}\,(1 + P_{AB})\left[\|\bar{\Phi}_B \Psi_A \Phi_A\| + \|\Phi_B \bar{\Phi}_A \Psi_A\|\right]$$

soit en développant les déterminants:

$$({}^2\Pi_u)^{Ad} = \frac{1}{2}\,(1 + P_{AB})\left[\frac{1}{\sqrt{3!}}\,(1 - P_{12} - P_{13})\right]\Big\{ \bar{\Phi}_B(1)\,\beta(1)\left(\Psi_B(2)\,\Phi_A(3) - \Psi_A(3)\,\Phi_A(2)\right)\alpha(2)\beta(3)$$
$$-\frac{1}{2}\,\bar{\Phi}_B(1)\alpha(1)\left(\Psi_B(2)\,\Phi_A(3) - \Psi_A(3)\,\Phi_A(2)\right)\left(\alpha(2)\beta(3) + \alpha(3)\beta(2)\right)$$
$$-\frac{1}{2}\,\bar{\Phi}_B(1)\alpha(1)\left(\Psi_A(2)\,\Phi_A(3) + \Psi_A(3)\,\Phi_A(2)\right)\left(\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)\right)\Big\}$$

Cette expression diffère encore de celle de Mc Carrol et Piacentini par le signe + de l'opérateur ($1 + P_{AB}$) car la C.L d'orbitales atomiques associée à une O.M π_u (orbitale moléculaire liante) doit être telle qu'il n'y ait pas de noeuds de la fonction d'onde de $2p\pi_u$ entre les noyaux et doit donc s'écrire:

$2p\pi_u = \dfrac{\Psi_A + \Psi_B}{\sqrt{2}}$ et non $\dfrac{\Psi_A - \Psi_B}{\sqrt{2}}$ comme ils l'écrivent .

II.-1)c. Etats monoexcités de type ${}^2\Sigma^+$

Nous regroupons sous ce nom d'états monoexcités soit les états ${}^2\Sigma_G^+$ peuplés à partir de l'état diabatique ${}^2\Sigma_g^{+F}(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ par couplage radial à distance finie; soit les états ${}^2\Sigma_u^+$ peuplés à partir de l'état ${}^2\Sigma_u(1s\sigma_g^2 2p\sigma_u)$ par couplage radial dans l'atome-unité avec "saut". Tous ces états sont représentés par une configuration à une seule couche non pleine pour R petit , à savoir $(1s\sigma_g)^2(nl\sigma_g$ ou $nl\sigma_u)$ et il suffit d'étudier la limite de dissociation de l'une d'entre elles ; comme par ailleurs ,à part le nom de l'O.M excitée,la configuration est du type de celle étudiée au II.-1)b. , il suffit d'utiliser la relation (8) en convenant que :

Pour une configuration $(1s\sigma_g)^2\, nl\sigma_g$, Ψ_A et Ψ_B proviennent de la relation

$$nl\sigma_g = \frac{\Psi_A + \Psi_B}{\sqrt{2}} \quad \text{(orbitale liante : signe +)}$$

où Ψ_A et Ψ_B sont les orbitales atomiques associées à l'électron dans l'état $\sigma_g n_s l_s$ déduit de $nl\sigma_g$ d'après le diagramme de corrélation diabatique des O.M

Pour une configuration $(1s\sigma_g)^2 nl\sigma_u$, Ψ_A et Ψ_B sont définies par :

$$nl\sigma_u = \frac{\Psi_A - \Psi_B}{\sqrt{2}} \quad \text{(orbitale antiliante: signe -)}$$

Ainsi par exemple, on a pour la première configuration monoexcitée que croise l'état $(1s2p\sigma_u^2)$ ${}^2\Sigma_g^+$:

$${}^2\Sigma_g^+ \quad (1s\sigma_g^2 \cdot 2s\sigma_g) = \|1s\sigma_g\,\overline{1s\sigma_g}\,2s\sigma_g\| = \|\sigma_g 1s\,\overline{\sigma_g 1s}\,\sigma_g 2s\| \quad \text{et si} \quad \Psi_A = |\sigma 2s, A, \alpha, Z \neq 1\rangle$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}\,(1 + P_{AB})\Big[\|\Phi_A\bar{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Phi_A\bar{\Phi}_A\Psi_B\| + \left\{\|\bar{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| - \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\bar{\Phi}_A + \bar{\Psi}_A\Phi_A)\|\right\}$$
$$-\frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\bar{\Phi}_A - \bar{\Psi}_A\Phi_A)\|\Big] \qquad (8)'$$

d'où les produits de dissociation :

$\{H_e^-(1s^2 2s) + H_e^{2+}\}$ $\{H_e^+(2s) + H_e(1s^2)\}$ $\{H_e(1s2s)2^3S + H_e^+(1s)\}$ $\{H_e(1s2s)2^1S + H_e^+(1s)\}$

les quatres doublets donnant naissance aux mêmes produits de dissociation étant, d'après les corrélations ($2s\sigma_g \leftrightarrow \sigma_g 2s$ et $3p\sigma_u \leftrightarrow \sigma_u 2s$) :

$(1s\sigma_g)^2 2s\sigma_g \leftrightarrow (\sigma_g 1s)^2\sigma_g 2s$ (un doublet)

$(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u \leftrightarrow (\sigma_g 1s\,\sigma_u 1s\,\sigma_u 2s)$ (deux doublets)

$(2p\sigma_u)\,2s\sigma_g \leftrightarrow (\sigma_u 1s)^2\sigma_g 2s$ (un doublet)

La seconde de ces configurations donne également un quadruplet ${}^4\Sigma_g^+$

II.-1)d. Etats diexcités susceptibles d'être peuplés à partir de $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g^+$ au voisinage de l'atome-unité (R # 0)

α) Le premier état $^2\Sigma_g^+$ issu d'un état autoionisant de B_e^+ (l'état $1s2s^2$) est encore peuplé par $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ lors du croisement à distance finie non nulle des courbes diabatiques associées à ces deux états, l'interaction provoquant la transition étant celle des configurations $(2s\sigma_g)^2$ et $(2p\sigma_u)^2$. Les configurations donnant les mêmes produits de dissociation que $(1s\sigma_g 2s\sigma_g^2)$ seront :

($1s\sigma_g 3p\sigma_u^2$) : 1 doublet , et ($2p\sigma_u 2s\sigma_g 3p\sigma_u$) : 2 doublets

les produits de dissociation étant:

$H_e(1s2s)^3S + H_e^+(2s)$, $H_e(1s2s)^1S + H_e^+(2s)$, $H_e^-(1s2s^2)^2S + H_e^{++}$, $H_e(2s^2)^1S + H_e^{+}(1s)$

Notons que H_e^- ainsi que $H_e(2s^2)$ correspondent à des états liés , quoique à temps de vie très courts.

β) Les derniers états que peut peupler $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)^2\Sigma_g^{+F}$ sont tous les états , dégénérés à l'approximation des électrons indépendants, issus de la configuration $B_e^+(1s2p^2)$. La situation des niveaux en R=O est plus complexe que celle décrite antérieurement par Mc Carrol et Piacentini.

Si on regarde le tableau B.II ,on constate que deux états $^2\Sigma_g^+$ sont associés à la configuration $(1s2p^2)$, l'un associé à l'état ^2D, l'autre à l'état ^2S. Or l'état initial $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ est unique . Il faut donc introduire un deuxième état $^2\Sigma_g^+$ qui sera de la forme $(1s\sigma_g 2p\pi_u^+ 2p\pi_u^-)$ où les exposants + et - indiquent que les nombres quantiques magnétiques sont opposés. Il est difficile de dire à priori que l'état initial $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ tend vers l'état ^2D plutôt que vers l'état ^2S (Lichten utilise pour calculer l'énergie de la configuration $2p^2$ la relation :

$$E(2p^2) = 1/3.E(^1S) + 2/3.E(^1D) \quad .)$$

Le problème se complique si on considère maintenant les deux états $^2\Pi_g$ associés à la configuration $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$. L'un d'entre eux est effectivement dégénéré avec un état $^2\Sigma_g^+$ dans l'atome-unité (l'état atomique correspondant est ^2D). Par contre, l'autre état $^2\Pi_g$ est dégénéré avec un état $^2\Sigma_g^-$. Par suite, ce deuxième état $^2\Pi_g$ ne peut être peuplé que par :

- Croisement à distance finie non nulle si $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ tend vers ^2S .
- "Saut" dans l'atome-unité (de ^2D à ^2P) si $(1s\sigma_g 2p\sigma_u^2)$ tend vers ^2D .

Quelquesoit l'état $^2\Pi_g$ considéré , la transition se fera par couplage rotationnel, une seule O.M participant à la transition : $(1s\sigma_g 2p\sigma_u)2p\sigma_u \longrightarrow (1s\sigma_g 2p\sigma_u)2p\pi_u$.

Indépendamment de la question de savoir si l'état $^2\Sigma_g^{+F}$ initial aboutit uniquement à $B_e^+(^2D)$ ou à $B_e^+(^2S)$ ou aux deux, donc de savoir s'il est dégénéré ou non avec l'état $^2\Pi_g$ inférieur en R=O ou s'il croise les deux états $^2\Pi_g$ en $R \neq 0$,le problème se pose de savoir si les deux états $^2\Pi_g$ peuvent être peuplés par couplage rotationnel ou un seul.

A partir de la configuration $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$, on peut construire deux doublets représentés par des C.L de déterminants orthogonales entre elles mais la combinaison linéaire représentant le premier doublet résulte d'un choix entre :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\|1s\sigma_g 2p\sigma_u \overline{2p\pi_u}\| - \|1s\sigma_g \overline{2p\sigma_u} 2p\pi_u\|\right) , \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\|\overline{1s\sigma_g}2p\sigma_u 2p\pi_u\| - \|1s\sigma_g \overline{2p\sigma_u} 2p\pi_u\|\right) , \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\|1s\sigma_g \overline{2p\sigma_u} 2p\pi_u\| - \|\overline{\sigma_g}\sigma_u\pi_u\|\right)$$

A chacune de ces trois représentationsdu premier doublet correspond automatiquement la représentation du deuxième; par exemple il correspond au premier choix:

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\|\overline{1s\sigma_g}2p\sigma_u 2p\pi_u\| - \|1s\sigma_g \overline{2p\sigma_u}2p\pi_u\| - \|1s\sigma_g 2p\sigma_u \overline{2p\pi_u}\|\right)$$

Notons que les trois choix possibles pour représenter le premier doublet ne correspondent pas à une dégénérescence physique supplémentaire non encore levée (ces 3 C.L ne sont d'ailleurs pas orthogonales entre elles) mais viennent simplement du fait que ,si l'on peut construire des fonctions propres simultanées de l'hamiltonien et des opérateurs de permutation , ces opérateurs de permutation ne commutent pas entre eux . Pour un système à plus de deux électrons, il existe une seule fonction d'onde à partie de spin totalement symétrique(associée ici à l'état $M_S = 3/2$ quadruplet) mais on ne peut antisymétriser la partie de spin par rapport aux trois électrons . Ceci concerne la représentation des états proprement dite.

Le choix de l'une des trois C.L peut être guidé par le problème de transition lui-même :

Dans l'état initial $^2\Sigma_g^{+F}$, les deux électrons "externes" $2p\sigma_u$ ont obligatoirement des spins opposés donc la partie orbitale de la fonction d'onde relative à ces deux électrons est symétrique. Autrement dit, l'interaction électrostatique entre ces deux électrons est forte par rapport à celle qu'ils ont avec l'électron interne $1s\sigma_g$. Lors d'une transition affectant un électron "externe", par exemple $2p\sigma_u \rightarrow 2p\pi_u$, le spin de l'électron $1s\sigma_g$ sera conservé. Alors seule la première représentation du premier doublet peut traduire cette conservation du spin de l'électron interne.

Cherchons maintenant la position en énergie (et en R=0) des deux doublets $^2\Pi_g$ l'un par rapport à l'autre. Ces deux doublets s'écrivent:

$$|^2\Pi_g\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\|1s\sigma_g\, 2p\sigma_u\, \overline{2p\pi_u}\| - \|1s\sigma_g\, \overline{2p\sigma_u}\, 2p\pi_u\|\right) \qquad (9)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{1-P_{12}-P_{13}\right\}\left(\sigma_g(1)\alpha(1)\cdot\frac{\sigma_u(2)\pi_u(3)+\sigma_u(3)\pi_u(2)}{\sqrt{2}}\cdot\frac{\alpha(2)\beta(3)-\alpha(3)\beta(2)}{\sqrt{2}}\right)$$

$$|^2\Pi_g\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2\|1s\sigma_g\, 2p\sigma_u\, 2p\pi_u\| - \|1s\sigma_g\, 2p\sigma_u\, \overline{2p\pi_u}\| - \|1s\sigma_g\, \overline{2p\sigma_u}\, 2p\pi_u\|\right) \qquad (10)$$

$$= \frac{1}{6}\left\{1-P_{12}-P_{13}\right\}\left(2\sigma_g(1)\beta(1)\cdot[\sigma_u(2)\pi_u(3)-\sigma_u(3)\pi_u(2)]\cdot\alpha(2)\alpha(3) - \sigma_g(1)\alpha(1)\cdot[\sigma_u(2)\pi_u(3)-\sigma_u(3)\pi_u(2)][\alpha(2)\beta(3)+\alpha(3)\beta(2)]\right.$$

Le premier doublet correspond à un état de spin des électrons externes : $S_e=0$.

Le deuxième doublet correspond à un état de spin des deux électrons externes $S_e=1$ et donc à l'état ^3P associé à la configuration $(2p^2)$. Ajoutant l'électron $1s\sigma_g$, on obtient les états ^2P et ^4P. Ainsi, le deuxième doublet est associé à l'état ^2P de $B_e^+(1s2p^2)$, dégénéré avec $^2\Sigma_g^-$, et il est moins lié que le premier doublet, qui est dégénéré avec un état $^2\Sigma_g^+$ et l'état $^2\Delta_g$.

Quoique la notion de coeur soit douteuse au voisinage de l'atome-unité et pour une configuration diexcitée, on peut remarquer que les deux états $^2\Pi_g$ s'écrivent:

$$|^2\Pi_g\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left\{\|\overline{\pi_u}\,\sigma_g\sigma_u\| - \tfrac{1}{2}\|\pi_u(\sigma_g\overline{\sigma_u}+\overline{\sigma_g}\sigma_u)\|\right\} + \tfrac{1}{2}\|\pi_u(\sigma_g\overline{\sigma_u}-\overline{\sigma_g}\sigma_u)\|\right)$$

$$|^2\Pi_g\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(-\left\{\|\overline{\pi_u}\,\sigma_g\sigma_u\| - \tfrac{1}{2}\|\pi_u(\sigma_g\overline{\sigma_u}+\overline{\sigma_g}\sigma_u\|\right\} + \tfrac{3}{2}\|\pi_u(\sigma_g\overline{\sigma_u}-\overline{\sigma_g}\sigma_u)\|\right)$$

Les termes entre accolades sont associés à un coeur $^3\Sigma_u^+$ et les termes suivants à un coeur $^1\Sigma_u^+$. On constate que $|^2\Pi_g\rangle_2$ est "plus $^1\Sigma_u^+$" que ne l'est $|^2\Pi_g\rangle_1$ et comme l'état $^1\Sigma_u^+$ est moins lié que l'état $^3\Sigma_u^+$, on en déduit de nouveau que $|^2\Pi_G\rangle_1$ est associé à $B_e^+(^2D)$ et $|^2\Pi_g\rangle_2$ à $B_e^+(^2P)$.

Enfin, si l'état $|^2\Pi_g\rangle_1$ a été peuplé, un deuxième couplage rotationnel peut conduire au peuplement de l'état $^2\Delta_g$, représenté par la configuration $(1s\sigma_g 2p\pi_u^2)$

Cherchons les limites de dissociation des trois états $|^2\Pi_g\rangle_1$, $|^2\Pi_g\rangle_2$ et $^2\Delta_g$. Dans ce qui suit, l'O.M liante $2p\pi_u$ sera représentée par :

$$2p\pi_u = (\Psi_A + \Psi_B)/\sqrt{2}$$

Doublet $|^2\Pi_g\rangle_1 = \Psi_1$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\left\|\frac{\Phi_A+\Phi_B}{\sqrt{2}}\;\frac{\Phi_A-\Phi_B}{\sqrt{2}}\;\frac{\overline{\Psi_A}+\overline{\Psi_B}}{\sqrt{2}}\right\| - \left\|\frac{\Phi_A+\Phi_B}{\sqrt{2}}\;\frac{\overline{\Phi_A}-\overline{\Phi_B}}{\sqrt{2}}\;\frac{\Psi_A+\Psi_B}{\sqrt{2}}\right\|\right\}$$

$$= \frac{1}{4}(1-P_{AB})\left\{\|\Phi_B\overline{\Phi_B}\Psi_B\| + \|\Phi_B\overline{\Phi_B}\Psi_A\| + \|\overline{\Phi_B}\Psi_A\Phi_A\| + 2\|\Phi_B\Phi_A\overline{\Psi_A}\| - \|\Phi_B\overline{\Phi_A}\Psi_A\|\right\}$$

soit:

$$\Psi_1 = \frac{1}{4}(1-P_{AB})\left\{\|\Phi_B\overline{\Phi_B}\Psi_B\| + \|\Phi_B\overline{\Phi_B}\Psi_A\| + \left[\|\overline{\Phi_B}\Psi_A\Phi_A\| - \tfrac{1}{2}\|\Phi_B(\overline{\Psi_A}\Phi_A+\Psi_A\overline{\Phi_A})\|\right]\right.$$
$$\text{①} \qquad \text{②} \qquad \text{③}$$
$$\left. + \frac{3}{2}\|\Phi_B(\Phi_A\overline{\Psi_A}-\overline{\Phi_A}\Psi_A)\|\right\} \qquad (11)$$
$$\text{④}$$

① correspond à l'ion négatif $H_e^-(1s^22p)$, cet état n'est pas lié.

② correspond à l'état final où l'ion est excité dans l'état 2p : $H_e^+(2p) + H_e(1s^2$

③ donne $H_e^+(1s) + H_e(1s2p)^3P$, le premier déterminant correspondant à $M_s(H_e)=$ le second déterminant correspondant à $M_s(H_e)=$

④ donne $H_e^+(1s) + H_e(1s2p)^1P$.

N.B A partir de (11), on peut retrouver le résultat de Mc Carrol et Piacentini en éliminant le déterminant associé à l'ion négatif , c.a.d en remplaçant :

$\| \Phi_B \overline{\Phi}_B \Psi_B \| + \| \Phi_B \overline{\Phi}_B \Psi_A \|$ par $\sqrt{2} \| \Phi_B \overline{\Phi}_B \Psi_A \|$

On a alors en développant les déterminants :

$$\Psi_1' = \frac{1}{2\sqrt{2}} (1 - P_{AB}) \frac{1}{\sqrt{3!}} (1 - P_{12} - P_{13}) \left\{ \Psi_A(1)\alpha(1) \Phi_B(2) \overline{\Phi}_B(3) \left(\alpha(2)\beta(3) - \alpha(3)\beta(2)\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Phi_B(1)\beta(1) \left(\Psi_A(2) \overline{\Phi}_A(3) - \right.\right.\right.$$

$$\left. - \Psi_A(3) \overline{\Phi}_A(2) \right) \alpha(2)\alpha(3) - \frac{1}{2} \Phi_B(1)\alpha(1) \left(\Psi_A(2) \overline{\Phi}_A(3) - \Psi_A(3) \overline{\Phi}_A(2)\right) \left(\beta(2)\alpha(3) + \beta(3)\alpha(2)\right)$$

$$\left.\left. + \frac{3}{2} \Phi_B(1)\alpha(1) \left(\Psi_A(2) \overline{\Phi}_A(3) + \Psi_A(3) \overline{\Phi}_A(2)\right) \left(\beta(3)\alpha(2) - \alpha(3)\beta(2)\right) \right] \right\}$$

Doublet $|^2\Pi_g\rangle_2 = \Psi_2$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}\sqrt{6}} \left[2 \| \overline{\Phi}_A + \overline{\Phi}_B \;\; \Phi_A - \Phi_B \;\; \Psi_A + \Psi_B \| - \| \Phi_A + \Phi_B \;\; \Phi_A - \Phi_B \;\; \overline{\Psi}_A + \overline{\Psi}_B \| - \| \Phi_A + \Phi_B \;\; \overline{\Phi}_A - \overline{\Phi}_B \;\; \Psi_A + \Psi_B \| \right]$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{3}} (1 - P_{AB}) \left[3 \| \overline{\Phi}_A \Phi_A \Psi_A \| + 3 \| \overline{\Phi}_A \Phi_A \Psi_B \| + \| \overline{\Phi}_B \Phi_A \Psi_A \| - 2 \| \Phi_B \Phi_A \overline{\Psi}_A \| - \| \Phi_B \Psi_A \overline{\Phi}_A \| \right]$$

soit

$$\Psi_2 = \frac{1}{4\sqrt{3}} (1 - P_{AB}) \left[3 \| \overline{\Phi}_A \Phi_A \Psi_A \| + 3 \| \overline{\Phi}_A \Phi_A \Psi_B \| + \left(- \| \overline{\Phi}_B \Psi_A \Phi_A \| + \frac{1}{2} \| \Phi_B (\overline{\Psi}_A \Phi_A + \Psi_A \overline{\Phi}_A) \| \right) - \frac{3}{2} \| \Phi_B (\Phi_A \overline{\Psi}_A - \overline{\Phi}_A \Psi_A) \| \right] \quad (12)$$

On retrouve les mêmes produits de dissociation que ceux associés à Ψ_1 , le taux de dissociation vers les états très excités à l'infini ($H_e^+(2p)$ et $H_e^-(1s^2 2p)$) étant plus fort que celui donné par Ψ_1 .

Doublet $^2\Delta_g$

Il se dissociera vers les quatres états :

$H_e^-(1s2p^2) + H_e^{++}$, l'ion négatif est lié dans cet état.

$H_e(1s2p)2^1P + H_e^+(2p)$

$H_e(1s2p)2^3P + H_e^+(2p)$

$H_e(2p^2) + H_e^+(1s)$

L'atome H_e dans la configuration autoionisante $(2p^2)$ apparaîtra dans l'état ^1D, seul état donnant un état moléculaire $^2\Delta_g$ en association avec $H_e^+(1s)$ d'après les règles de Wigner-Witmer (et non dans l'état ^1S comme le disent Mc Carrol et Piacentini)

II.-1)e. Etats Quadruplets de H_{e2}^+

Chaque combinaison $H_e(^3L) + H_e^+(1s)$ à l'infini donne naissance à deux quadruplets : Un quadruplet "u" et un quadruplet "g". Du point de vue collisionnel, ces quadruplets interviendront en tant qu'états initiaux pour le système $H_e^+(1s) + H_e(2^3S)$.. Quand R décroit , ces quadruplets sont associés sans ambiguité à une configuration et à une seule d'O.M , configuration à trois couches ouvertes; par exemple ,le quadruplet "u" et le quadruplet "g" issus de $H_e^+(1s) + H_e(1s2s)^3S$ tendent respectivement vers les états $B_e^+(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2s\sigma_g)$ et $B_e^+(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u)$. Réciproquement , chaque quadruplet issu des états de B_e^+ donne une seule limite de dissociation . Par exemple :

$$^4\Sigma_g^+ = \| 1s\sigma_g \, 2p\sigma_u \, 3p\sigma_u \| = \frac{1}{2\sqrt{2}} \| (\Phi_A + \Phi_B)(\Phi_A - \Phi_B)(\Psi_A - \Psi_B) \| = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 + P_{AB}) \| \Phi_B \Phi_A \Psi_A \| \qquad (M_S = 3/2)$$

$$^4\Sigma_g^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \| 1s\overline{\sigma_g} \, 2p\sigma_u \, 3p\sigma_u \| + \| 1s\sigma_g \, 2\overline{p\sigma_u} \, 3p\sigma_u \| + \| 1s\sigma_g 2p\sigma_u \, \overline{3p\sigma_u} \| \right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} (1 + P_{AB}) \left[\| \overline{\Phi}_B (\Phi_A \Psi_A) \| + \| \Phi_B (\overline{\Phi}_A \Psi_A + \Phi_A \overline{\Psi}_A) \| \right] \qquad (M_S = 1/2)$$

De même pour le quadruplet $^4\Sigma_u^+$.

On aura de même les "corrélations" :

$B_e^+ (1s\sigma_g 2p\sigma_u 3d\sigma_g)\ ^4\Sigma_u^+ \longleftrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^3P$

$B_e^+ (1s\sigma_g 2p\sigma_u 4f\sigma_u)\ ^4\Sigma_g^+ \longleftrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^3P$

$B_e^+ (1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)\ ^4\Pi_g \longleftrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^3P$

$B_e^+ (1s\sigma_g 2p\sigma_u 3d\pi_g)\ ^4\Pi_u \longleftrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1s2p)2^3P$

Tous ces quadruplets correspondent à des états monoexcités à l'infini .

Echange de charge résonnant .

L'état initial $H_e(1s2s)2^3S + H_e^+(1s)$ donne naissance à deux ondes d'amplitudes égales suivant respectivement les chemins $^4\Sigma_g^+$ et $^4\Sigma_u^+$. En fin de collision, ces deux ondes se superposent après avoir suivi deux chemins différents et on a donc un phénomène d'échange de charge résonnant :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^3S \longrightarrow H_e(1s2s)2^3S + H_e^+(1s)$$

caractéristique de l'existence d'états quadruplets . La probabilité d'échange à un angle donné (angle correspondant à un petit paramètre d'impact) est donnée par :

$$Pech.(^4\Sigma) = \sin^2\left(\frac{1}{2v}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[U_{^4\Sigma_g}(R) - U_{^4\Sigma_u}(R)\right]dR\right)$$

L'aire comprise entre les deux courbes de potentiel $^4\Sigma_g$ et $^4\Sigma_u$ est faible (ces deux états sont diexcités en R=O) et donc cette probabilité sera rapidement oscillante en fonction de la vitesse de collision v .

N.B Pour le même état initial, on aura aussi un phénomène d'échange de charge résonnant associé aux deux canaux $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Sigma_u^+$. La période des oscillations de la probabilité de cet échange dépendra de façon critique du mode de corrélation de ces états à l'atome-unité (à des états de B_e^+ mono- ou diexcités)

Excitation .

Cherchons maintenant les états quadruplets qui peuvent être peuplés à partir des deux quadruplets $^4\Sigma_g^+$, $^4\Sigma_u^+$ faisant partie de l'état initial $H_e(1s2s)2^3S + H_e^+(1s)$

- Couplage rotationnel dans l'atome-unité : $^4\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^4\Pi_u$

En R=O , l'état $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2s\sigma_g)^4\Sigma_u^+$ est dégénéré avec l'état $(1s\sigma_g 2p\pi_u 2s\sigma_g)^4\Pi_u$ qui peut donc être peuplé à la suite de la transition $2p\sigma_u \longrightarrow 2p\pi_u$, transition à une seule O.M provoquée par le couplage rotationnel . L'état $^4\Pi_u$ va se dissocier vers des états diexcités à l'infini et va donc croiser tous les états $^4\Sigma_u^+$ et $^4\Pi_u$ issus d'états monoexcités à l'infini. Cherchons sa limite de dissociation:

Posons $\frac{\Phi_A + \Phi_B}{\sqrt{2}} = 1s\sigma_g$, $\frac{\Psi_A + \Psi_B}{\sqrt{2}} = 2s\sigma_g$, $\frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2}} = 2p\pi_u$

Développant la composante $M_s = 3/2$ du quadruplet , on obtient :

$$|^4\Pi_u\rangle = \| 1s\sigma_g\ 2p\pi_u\ 2s\sigma_g \| = \frac{1}{2\sqrt{2}} \| \Phi_A + \Phi_B \quad \chi_A + \chi_B \quad \Psi_A + \Psi_B \|$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}(1 + P_{AB})\left[\|\Phi_A\chi_A\Psi_A\| + \|\Phi_A\chi_A\Psi_B\| + \|\Phi_A\chi_B\Psi_A\| + \|\Phi_B\chi_A\Psi_A\|\right]$$

On a ainsi quatre produits de dissociation d'énergies différentes :

$H_e^{++} + H_e^-(1s2p2s)^4P$, $H_e(1s2p)2^3P + H_e^+(2s)$, $H_e(1s2s)2^3S + H_e^+(2p)$, $H_e(2s2p)^3P + H_e^+(\ )$

Il doit donc exister trois autres configurations de l'atome-unité donnant les mêmes produits de dissociation ; ce sont :

$1s\sigma_g 3p\sigma_u 3d\pi_g$, $2p\sigma_u 2s\sigma_g 3d\pi_g$ et $2p\sigma_u 2p\pi_u 3p\sigma_u$

Nous donnons ci-dessous le diagramme de corrélation des principaux états $^4\Lambda_u^+$

- Couplage rotationnel au voisinage de R=O : $^4\Sigma_g^+ \longrightarrow {}^4\Pi_g$

L'état $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u)^4\Sigma_g^+$ croise en premier lieu et pour $R \neq O$ l'état $^4\Pi_g$ issu de $B_e^+(1s2p^2)^4P$ qui est représenté par la configuration $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2p\pi_u)$. La transition entre ces deux états se réduit à celle de l'O.M $3p\sigma_u$ vers $2p\pi_u$ et sera due au couplage rotationnel. L'état $^4\Pi_g$ ainsi peuplé se dissociera vers :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s2p)\ 2^3P$$

En R=O , l'état $^4\Sigma_g^+$ est dégénéré, à l'approximation des électrons indépendants avec deux états $^4\Pi_g$ représentés par $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\pi_u)$ et $(1s\sigma_g 2p\pi_u 3p\sigma_u)$ et ces deux états peuvent être peuplés par couplage rotationnel.

Le premier se dissocie vers $H_e(1s3p)3^3P + H_e^+(1s)$

Le second se dissocie vers quatres états diexcités à l'infini:

$H_e(1s2s)2^3S + H_e^+(2p)$, $H_e(1s2p)2^3P + H_e^+(2s)$, $H_e(2s2p)^3P + H_e^+(1s)$, $H_e^{++} + H_e^-(1s2p$

Ces produits de dissociation sont les mêmes que ceux de l'état $^4\Pi_u$ peuplé dans l'atome-unité.

A leur tour , ces deux états $^4\Pi_g$ peuvent,par un second couplage rotationnel ,

peupler l'état $(1s\sigma_g 2p\pi_u 3p\pi_u)\,^4\Delta_g$ qui se dissocie vers des états diexcités à l'infini.
Nous donnons ci-dessous le diagramme de corrélation des principaux états $^4\Lambda_g$

DIAGRAMME DE CORRELATION DES ETATS $^4\Lambda_u$ (—— Σ ; — — — Π ; - · — · — · Δ)

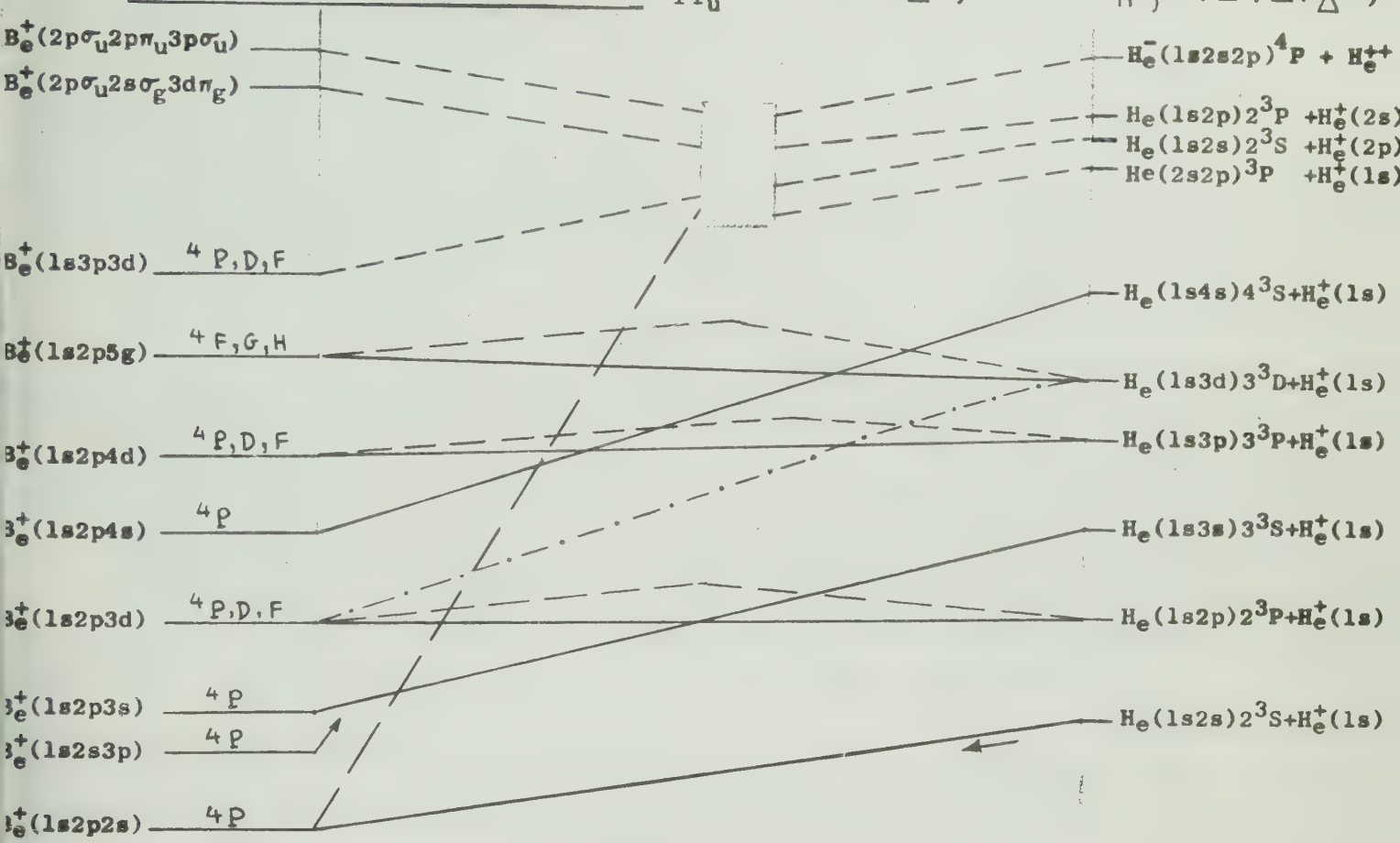
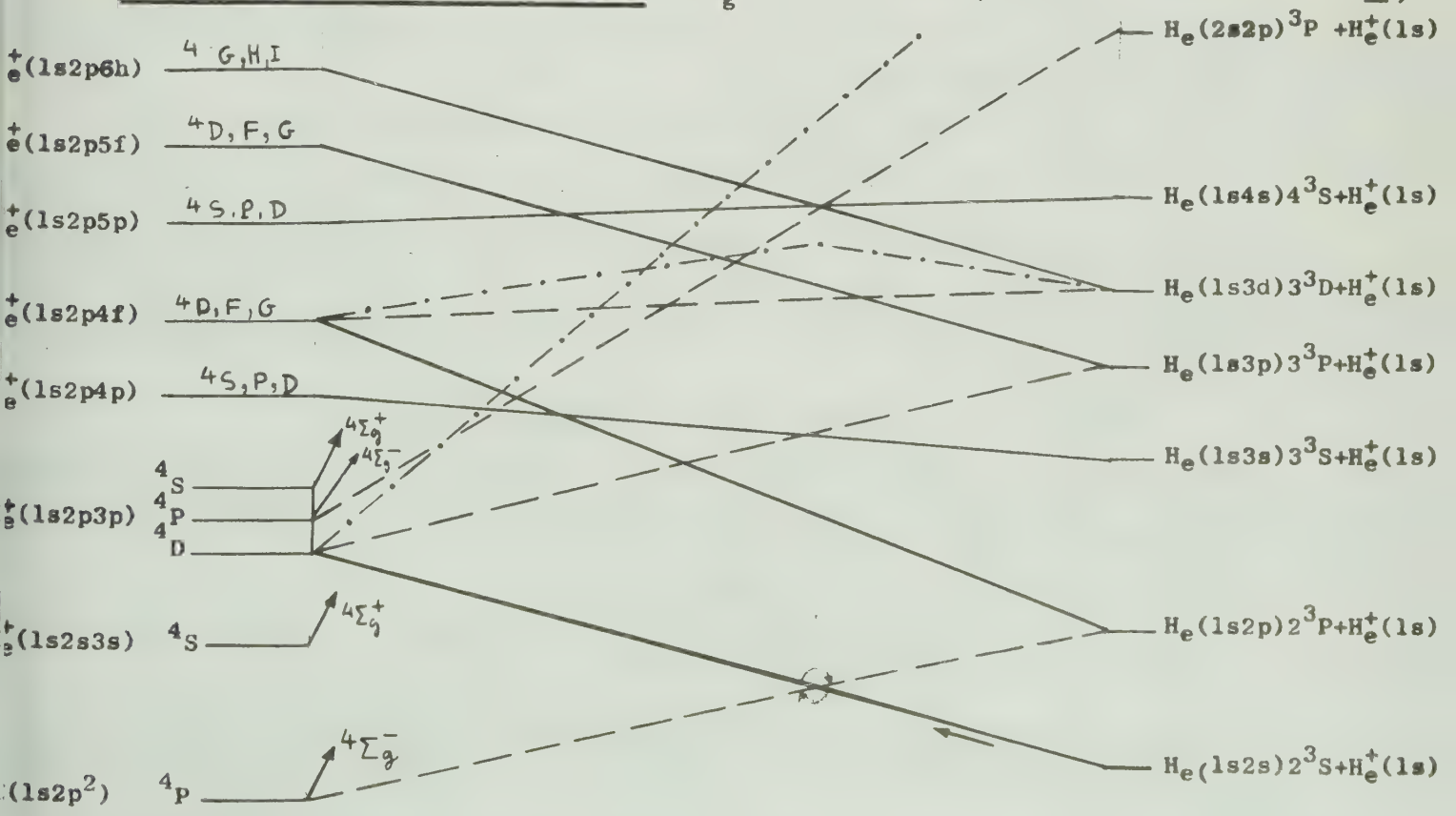


DIAGRAMME DE CORRELATION DES ETATS $^4\Lambda_g$ (—— Σ ; — — — Π ; - · — · — · Δ)



II.-1)f. Représentation du "Coeur" $H_{e2}^{++}(\sigma 1s^2)$ de $H_{e2}^{+}(\lambda n l \sigma 1s^2)$

Le système H_{e2}^{++} est isoélectronique de la molécule d'hydrogène H_2 . On sait que , si la configuration $(1s\sigma_g^2)\,^1\Sigma_g^+$ représente correctement l'état électronique fondamental de H_2 pour les distances internucléaires voisines de la distance d'équilibre (R_e = 0, 74 Å) , cette configuration donne en contrepartie une limite de dissociation d'énergie beaucoup trop élevée qui ne correspond pas à la dissociation expérimentale en H(1s) + H(1s) mais à un mélange à poids égal de $\{H(1s) + H(1s)\}$ et de composante ionique $\{H^+ + H^-(1s^2)\}$. On a coutume de dire que la représentation des états par une seule configuration d'O.M surestime le taux de dissociation vers des composantes ioniques . Montrons-le dans le cas du système H_{e2}^{++} .

Considérons d'abord l'état "atomes-séparés" le plus lié pour R = ∞

$H_e^+(1s) + H_e^+(1s)$ (U = -4 u.a)

A ces deux ions identiques dans des états identiques, les règles de Wigner Witmer (Zs f. Physik 51 859, 1928) font correspondre les états moléculaires suivants : $L_1 = L_2 = 0$ et $S_1 = S_2 = 1/2$ donnent un état $^3\Sigma$ et un état $^1\Sigma$. Soient N_u, N_g les nombres d'états "u" et "g" , N_g^+, N_g^-, N_u^+ , N_u^- les nombres d'états "g" et "+" , "g" et "-" , "u" et "+" , "u" et "-" .On peut définir le caractère "g" ou "u" et "+" ou "-" des deux états $^3\Sigma$ et $^1\Sigma$ par les règles suivantes :

- Si Λ pair et S pair (ici $^1\Sigma$) , on a : $N_g = N_u + 1$, $N_g^+ = N_u^- + 1$. Comme on a un seul état $^1\Sigma$, on a $N_g = 1$ et $N_g^+ = 1$ d'où l'état : $^1\Sigma_g^+$

- Si Λ pair et S impair (ici $^3\Sigma$) , $N_u = N_g + 1$ et $N_u^+ = N_g^- + 1$. D'où l'état $^3\Sigma_u^+$.

Cherchons les configurations auxquelles ces deux états donnent naissance à très courtes distances internucléaires .

Soient Φ_A , Φ_B les orbitales atomiques σ 1s centrées sur H_{eA}^+ et H_{eB}^+ On peut construire les états "atomes-séparés" :

$\|\Phi_A\Phi_B\|$ (S= 1 , M_s=1) et $\|\Phi_A\overline{\Phi}_B\|$ (S = 1 ou 0 , M_s= 0)

Leur appliquant les opérateurs $\hat{G}$ et $\hat{U}$ et posant $\Phi_A = \frac{\sigma_g + \sigma_u}{\sqrt{2}}$, $\Phi_B = \frac{\sigma_g - \sigma_u}{\sqrt{2}}$ on obtient les états moléculaires :

$$\left|{}^3\Sigma_u^+ , M_s=1\right\rangle = \frac{1 - P_{AB}}{2}\|\Phi_A\Phi_B\| = \|\sigma_g\sigma_u\| = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_{u1}\sigma_{g2} - \sigma_{g1}\sigma_{u2})\alpha_1\alpha_2$$

$$\left|{}^3\Sigma_u^+ , M_s=0\right\rangle = \frac{1 - P_{AB}}{\sqrt{2}}\|\Phi_A\overline{\Phi_B}\| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\sigma_u\overline{\sigma_g}\| - \|\sigma_g\overline{\sigma_u}\|\right] = \frac{1}{2}(\sigma_{u1}\sigma_{g2} - \sigma_{g1}\sigma_{u2})(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)$$

$$\left|{}^1\Sigma_g^+\right\rangle = \frac{1 + P_{AB}}{\sqrt{2}}\|\Phi_A\overline{\Phi}_B\| = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\sigma_g\overline{\sigma_g}\| - \|\sigma_u\overline{\sigma_u}\|\right] = \frac{1}{2}(\sigma_{g1}\sigma_{g2} - \sigma_{u1}\sigma_{u2})(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$$

Ainsi il correspond à $H_e^+ + H_e^+$ trois états représentés par une configuration unique quand R est très petit , les énergies de ces trois configurations étant très différentes pour R =0 :

$$(1s\sigma_g)^2\,{}^1\Sigma_g^+ \quad , \quad (2p\sigma_u)^2\,{}^1\Sigma_g^+ \quad , \quad (\sigma_{g1}\sigma_{u2} - \sigma_{g2}\sigma_{u1})\,{}^3\Sigma_u^+$$

Pour conserver le nombre d'états , il faut introduire le deuxième état "atomes-séparés" (qui correspond aussi à deux électrons σ 1s) et qui donnera naissance au deuxième état $^1\Sigma_g^+$. Cet état sera $H_e^{++} + H_e(1s^2)$.

$H_e^{++} + H_e(1s^2)\,{}^1S$ (U = - 2,903 u.a)

Ayant deux atomes identiques dans des états différents , on aura d'après les règles de Wigner-Witmer deux états moléculaires :

$^1\Sigma_g^+$ et $^1\Sigma_u^+$

L'état "atomes-séparés" s'écrit : $\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\| = \frac{1}{\sqrt{2!}}\Phi_A(1)\Phi_A(2)\,(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1)$; lui appliquant les opérateurs $\hat{G}$ et $\hat{U}$, on a :

$$|^1\Sigma_u^+\rangle = \frac{1 - P_{AB}}{\sqrt{2}} \|\Phi_A \overline{\Phi}_A\| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\|\sigma_g \overline{\sigma_u}\| + \|\sigma_u \overline{\sigma_g}\|\right] = \frac{1}{2}\left[\sigma_u(1)\sigma_g(1) + \sigma_g(1)\sigma_u(1)\right](\alpha_1\beta_1 - \alpha_2\beta_1)$$

$$|^1\Sigma_g^+\rangle = \frac{1 + P_{AB}}{\sqrt{2}} \|\Phi_A \overline{\Phi}_A\| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\|\sigma_g \overline{\sigma_g}\| + \|\sigma_u \overline{\sigma_u}\|\right] = \frac{1}{2}\left[(\sigma_g(1)\sigma_g(1)) + (\sigma_u(1)\sigma_u(1))\right](\alpha_1\beta_1 - \alpha_2\beta_1)$$

De nouveau , trois configurations : $(1s\sigma_g^2)^1\Sigma_g^+$, $(2p\sigma_u^2)^1\Sigma_g^+$ et $(\sigma_{g1}\sigma_{u2} + \sigma_{g2}\sigma_{u1})^1\Sigma_u^+$ correspondent aux deux états à l'infini .

En résumé , quatre états représentés par une configuration unique au voisinage de R=O correspondent aux quatres états à l'infini prévus par les règles de Wigner-Witmer.

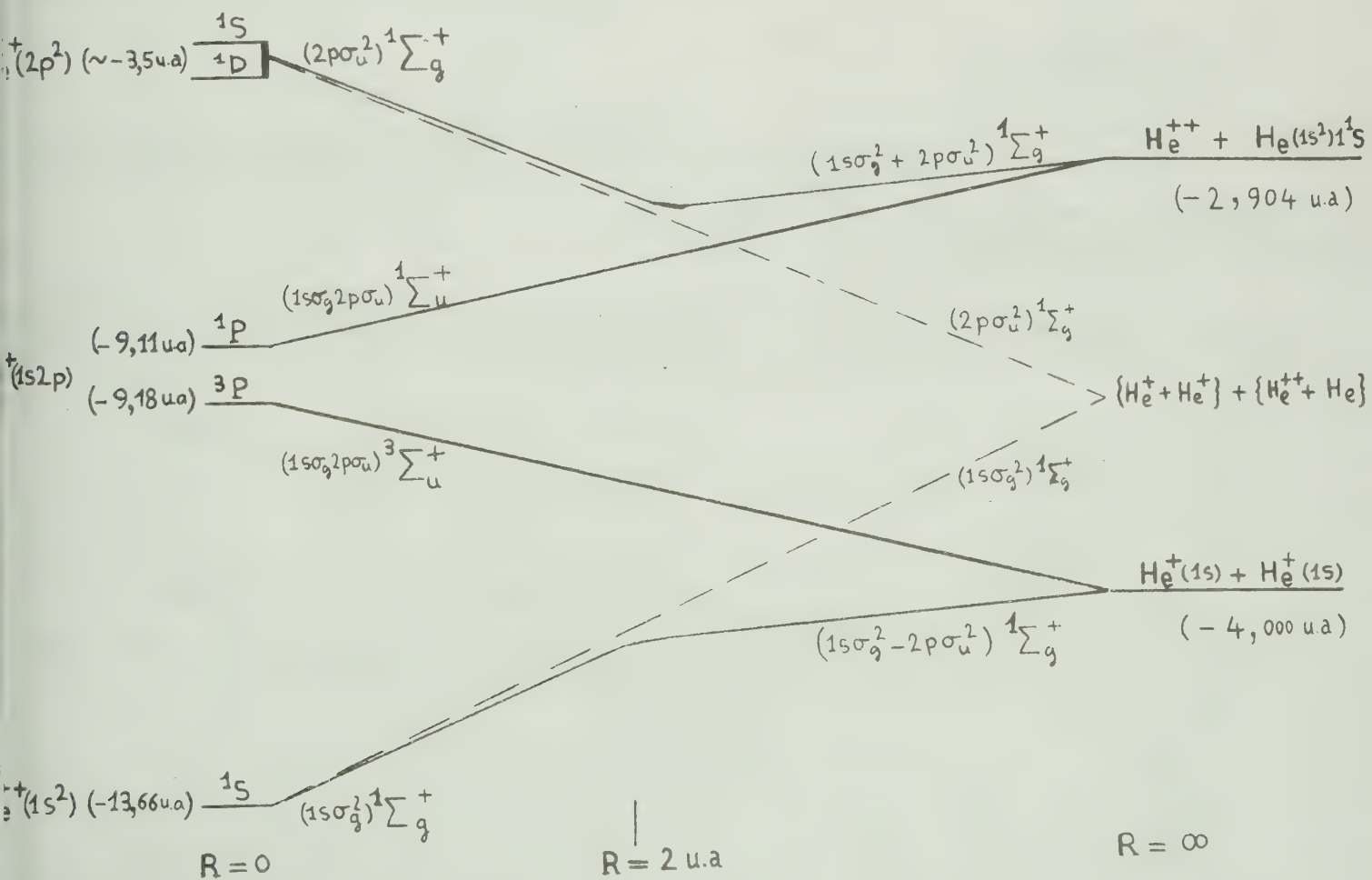
Les deux configurations $^3\Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_u^+$ sont dégénérées en R=O à l'approximation des électrons indépendants et à l'approximation suivante, $^3\Sigma_u^+$ est plus lié que $^1\Sigma_u^+$. La corrélation de ces deux états avec les états atomiques à l'infini est unique et ils ne peuvent être couplés que par l'interaction spin-orbite.

Les deux autres configurations, toutes deux $^1\Sigma_g^+$, ne sont pas couplées aux précédentes quelquesoit R ; par contre , si elles sont bien séparées en R=O , elles tendent vers la même limite à l'infini et étant de même symétrie , elles interagiront fortement entre elles dès que leur écart en énergie aura assez diminué (au-delà de R= 2 u.a) . On est donc obligé pour représenter correctement les états $^1\Sigma_g^+$ au-delà de 2 u.a de tenir compte de l'interaction de ces deux configurations et donc d'abandonner la représentation diabatique à une seule configuration. D'après les relations précédentes , les représentations correctes (adiabatiques) des deux états $^1\Sigma_g^+$ seront les C.L :

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\sigma_g\overline{\sigma_g}\| - \|\sigma_u\overline{\sigma_u}\|\right]$, état se dissociant vers $H_e^+(1s) + H_e^+(1s)$

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|\sigma_g\overline{\sigma_g}\| + \|\sigma_u\overline{\sigma_u}\|\right]$, état se dissociant vers $H_e(1s^2) + H_e^{++}$

La figure ci-dessous résume ces résultats .



Développement des états atomiques sur des C.L de déterminants d'O.M dans lesquelles apparaissent explicitement les états de l'ion He_2^{++}

Soient Ψ_i , i=1,2,3,4 ,les quatres fonctions d'ondes (déterminants ou combinaisons linéaires de déterminants) des quatres doublets de mêmes symétries $^{2S+1}\Lambda_{(g\ ou\ u)}$ qui sont associés à trois configurations d'O.M , et qui donnent, avec des poids différents selon i , les mêmes quatres produits de dissociation . Ces produits correspondent avec des répartitions diverses entre A et B , à deux électrons 1s d'orbitales atomiques notées Φ_A ou Φ_B plus un électron nlm d'orbitale notée Ψ_A ou Ψ_B .

Ce qui suit est indépendant de l'état nl|m| de l'électron"externe" , qu'il soit de type σ ou π ou δ . La seule condition imposée aux électrons est de suivre le diagramme de corrélation diabatique des O.M , O.M représentées par une C.L d'orbitales atomiques. Donc un choix de l'état nl|m|étant fait, nous pourrons définir les trois configurations d'O.M de mêmes symétries à partir de :

$2p\sigma_u, 1s\sigma_g \leftarrow \sigma 1s$ et ($n'_u l'_u \sigma_u, n_u l_u \sigma_g \leftarrow \sigma nl$ ou $n''_u l''_u \pi_g, n'_u l'_u \pi_u \leftarrow \pi nl$.)

Pour fixer les idées , on prendra en exemple nl = 2s (qui est corrélé à $2s\sigma_g$ et à $3p\sigma_u$) et ceux des états qui correspondent à la symétrie $^2\Sigma_g^+$.

Première configuration : $1s\sigma_g 2p\sigma_u 3p\sigma_u$

Elle donne deux doublets, dégénérés dans l'atome-unité à l'approximation des électrons indépendants, Ψ_1° et Ψ_2° . A l'approximation suivante, on a deux doublets Ψ_1 et Ψ_2, l'énergie de liaison de Ψ_1 étant supérieure à celle de Ψ_2 dans l'atome-unité.

Premier doublet.

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\|1s\sigma_g\, 2p\sigma_u\, \overline{3p\sigma_u}\| - \|1s\sigma_g\, \overline{2p\sigma_u}\, 3p\sigma_u\|\right]$$
$$= \frac{1}{4}(1+P_{AB})\left[-\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Psi_A\Phi_B\overline{\Phi}_B\| + \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| - \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A+\overline{\Psi}_A\Phi_A)\| + \frac{3}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A-\overline{\Psi}_A\Phi_A)\|\right]$$

Deuxième doublet

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[2\|\overline{1s\sigma_g}\, 2p\sigma_u\, 3p\sigma_u\| - \|1s\sigma_g\,\overline{2p\sigma_u}\,3p\sigma_u\| - \|1s\sigma_g\, 2p\sigma_u\,\overline{3p\sigma_u}\|\right]$$
$$= \frac{1}{4\sqrt{3}}(1+P_{AB})\left[-3\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + 3\|\Psi_A\Phi_B\overline{\Phi}_B\| - \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| + \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A+\overline{\Psi}_A\Phi_A)\| - \frac{3}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A-\overline{\Psi}_A\Phi_A)\|\right]$$

Deuxième configuration : $1s\sigma_g^2 2s\sigma_g$

Troisième doublet

$$\Psi_3 = \|1s\sigma_g\,\overline{1s\sigma_g}\,2s\sigma_g\|$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}(1+P_{AB})\left[\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Psi_A\Phi_B\overline{\Phi}_B\| + \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| - \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A+\overline{\Psi}_A\Phi_A)\| - \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A-\overline{\Psi}_A\Phi_A)\|\right]$$

Troisième configuration : $2p\sigma_u^2 2s\sigma_g$

Quatrième doublet

$$\Psi_4 = \|2p\sigma_u\,\overline{2p\sigma_u}\,2s\sigma_g\|$$
$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}(1+P_{AB})\left[\|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\| + \|\Psi_A\Phi_B\overline{\Phi}_B\| - \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| + \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A+\overline{\Psi}_A\Phi_A)\| + \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A-\overline{\Psi}_A\Phi_A)\|\right]$$

Posons :

$\Psi(S) = \|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A - \overline{\Psi}_A\Phi_A)\|$: Etat Singlet $He\ ^1S + He^+(1s)$, norme = 2

$\Psi(T) = \|\overline{\Phi}_B\Psi_A\Phi_A\| - \frac{1}{2}\|\Phi_B(\Psi_A\overline{\Phi}_A+\overline{\Psi}_A\Phi_A)\|$: Etat Triplet $He\ ^3S + He^+(1s)$, norme = $\frac{3}{2}$

$\Psi(He^{+*}) = \|\Phi_B\overline{\Phi}_B\Psi_A\|$: Etat"He^+ excité" $He\ ^1S + He^+(2s)$, norme = 1

$\Psi(He^-) = \|\Phi_A\overline{\Phi}_A\Psi_A\|$: Etat"ion négatif"$He^- + He^{++}$, norme = 1

Ces quatres états sont orthogonaux.

Inversant les développements précédents, on obtient les fonctions "atomiques" développées sur les configurations auxquelles elles donnent naissance:

$$\frac{(1+P_{AB})}{2}\Psi(S) = \frac{3}{4}\Psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{4}\Psi_2 - \frac{1}{2\sqrt{2}}\Psi_3 + \frac{1}{2\sqrt{2}}\Psi_4$$
$$\frac{(1+P_{AB})}{\sqrt{3}}\Psi(T) = \frac{\sqrt{3}}{4}\Psi_1 - \frac{1}{4}\Psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\Psi_3 - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\Psi_4$$
$$\frac{(1+P_{AB})}{\sqrt{2}}\Psi(He^{+*}) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\Psi_1 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\Psi_2 + \frac{1}{2}\cdot\Psi_3 + \frac{1}{2}\Psi_4$$
$$\frac{(1+P_{AB})}{\sqrt{2}}\Psi(He^-) = \frac{-1}{2\sqrt{2}}\Psi_1 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\Psi_2 + \frac{1}{2}\cdot\Psi_3 + \frac{1}{2}\Psi_4$$

Les premiers membres des équations précédentes représentent les états $^2\Sigma_g^+$ issus respectivement des états atomiques $\Psi(S)$, $\Psi(T)$, $\Psi(H_e^{+*})$, $\Psi(H_e^-)$.

N.B Remplaçant dans les équations précédentes l'opérateur $(1 + P_{AB})$ par $(1 - P_{AB})$, avec les mêmes fonctions $\Psi(S)$,... , et au deuxième membre les états Ψ_i par les états Ψ_i' associés aux configurations $(1s\sigma_g 2p\sigma_u 2s\sigma_g)$, $(1s\sigma_g{}^2 3p\sigma_u)$ et $(2p\sigma_u{}^2 3p\sigma_u)$, on obtiendra l'expression des quatres états moléculaires $^2\Sigma_u^+$ dégénérés à l'infini avec les quatres états $^2\Sigma_g^+$ précédents.

En examinant les seconds membres des quatres relations précédentes, il est facile de voir que :

$\Psi(S)$ et $\Psi(T)$ sont deux C.L différentes des deux mêmes C.L à deux fonctions:

$$f(\Psi_1, \Psi_2) \quad \text{et} \quad g(\Psi_3, \Psi_4)$$

De même $\Psi(H_e^+)$ et $\Psi(H_e^-)$ sont deux C.L de $f'(\Psi_1, \Psi_2)$ et de $g'(\Psi_3, \Psi_4)$:

$$\begin{cases} \dfrac{(1+P_{AB})}{2}\Psi(S) = \sqrt{3}\left(\dfrac{\sqrt{3}}{4}\Psi_1 - \dfrac{1}{4}\Psi_2\right) + \dfrac{1}{2\sqrt{2}}\left(-\Psi_3 + \Psi_4\right) = \sqrt{3}\,f + \dfrac{1}{2\sqrt{2}}\,g \\ \dfrac{(1+P_{AB})}{\sqrt{3}}\Psi(T) = \left(\dfrac{\sqrt{3}}{4}\Psi_1 - \dfrac{1}{4}\Psi_2\right) - \dfrac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\left(-\Psi_3 + \Psi_4\right) = f - \dfrac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\,g \end{cases} \qquad (\alpha)$$

$$\begin{cases} \dfrac{1+P_{AB}}{\sqrt{2}}\Psi(H_e^{+*}) = \dfrac{1}{2\sqrt{2}}\left(\Psi_1 + \sqrt{3}\Psi_2\right) + \dfrac{1}{2}\left(\Psi_3 + \Psi_4\right) = \dfrac{1}{2\sqrt{2}}f' + \dfrac{1}{2}g' \\ \dfrac{1+P_{AB}}{\sqrt{2}}\Psi(H_e^-) = -\dfrac{1}{2\sqrt{2}}\left(\Psi_1 + \sqrt{3}\Psi_2\right) + \dfrac{1}{2}\left(\Psi_3 + \Psi_4\right) = -\dfrac{1}{2\sqrt{2}}f' + \dfrac{1}{2}g' \end{cases}$$

Chacune des fonctions f,f',g,g' ainsi définies correspondent à un état du coeur (le coeur est l'ion moléculaire $H_e^{++}(\sigma ls^2)$) défini de facon adiabatique auquel s'ajoute le troisième électron . Ainsi :

$$f = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\,\|(1s\sigma_g 2p\sigma_u)\overline{3p\sigma_u}\| - \frac{1}{2}\|(1s\sigma_g\overline{2p\sigma_u} + \overline{1s\sigma_g}2p\sigma_u)3p\sigma_u\|\,\right]$$

$$f' = \sqrt{2}\left[\,\|(\overline{1s\sigma_g}2p\sigma_u - 1s\sigma_g\overline{2p\sigma_u})3p\sigma_u\|\,\right]$$

$$g = \|(1s\sigma_g\overline{1s\sigma_g} - 2p\sigma_u\overline{2p\sigma_u})2s\sigma_g\|$$

$$g' = \|(1s\sigma_g\overline{1s\sigma_g} + 2p\sigma_u\overline{2p\sigma_u})2s\sigma_g\|$$

f est associé à un coeur $^3\Sigma_u^+$, le premier terme étant la composante $(S_c=1, M_{sc}=1)$ et le second la composante $(S_c=1,\ M_{sc}=0)$, auquel s'ajoute l'électron $3p\sigma_u$

f' correspond à un coeur $^1\Sigma_u^+$,avec un électron externe $3p\sigma_u$.

Le coeur de f se dissocie bien vers $H_e^+(1s)+H_e^+(1s)$ et celui de f' vers $H_e(1s^2)+H_e^{++}$.

g est associé à un coeur $^1\Sigma_g^+$ se dissociant vers $H_e^+(1s)+H_e^+(1s)$ avec un électron externe $2s\sigma_g$.

g' correspond au coeur $^1\Sigma_g^+$ se dissociant vers $H_e(1s^2) + H_e^{++}$.

On notera de plus que les deux fonctions f et g diffèrent entre elles par deux orbitales moléculaires ;il en est de même pour les deux fonctions f' et g' . Enfin, les quatres fonctions sont orthogonales deux à deux .

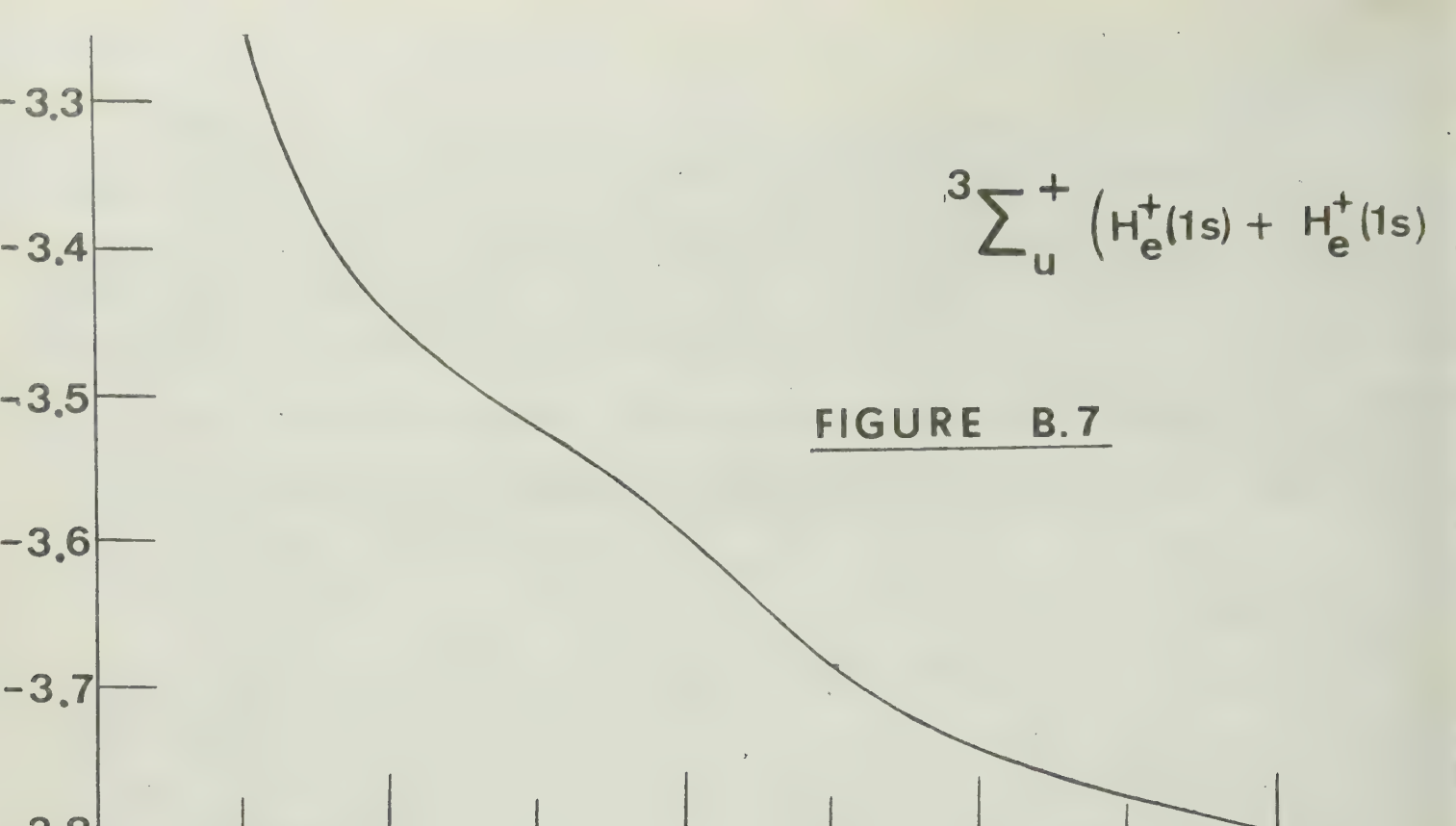


FIGURE B.7

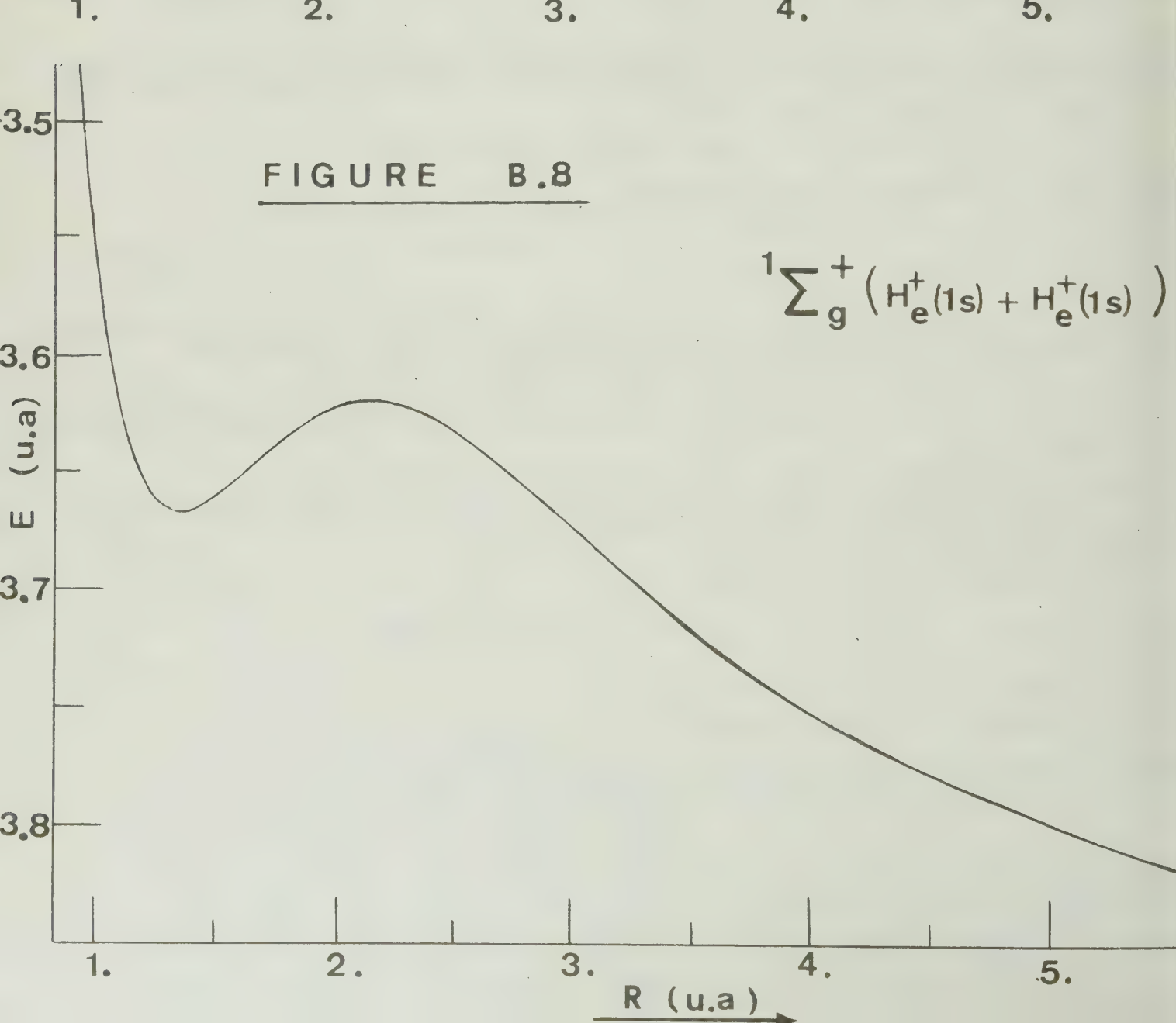


FIGURE B.8

LE MODELE "SEMI-DIABATIQUE" .

On considère l'ion moléculaire (H_{e2}^+) comme formé d'un "COEUR", lui-même constitué par les deux ions $H_e^+(1s)$, et d'un électron"externe", dans un état n_s, ℓ_s, m quand les atomes sont à l'infini l'un de l'autre, avec $n_s \geqslant 2$.

L'énergie du coeur .

Comme on l'a vu , les deux ions $H_e^+(1s)$ donnent naissance en se rapprochant à deux états moléculaires $^1\sum_g^+$ et $^3\sum_u^+$ représentés en première approximation par les mélanges de configurations, respectivement : $(\sigma_g 1s)^2 - (\sigma_u 1s)^2$ et $(\sigma_g 1s \sigma_u 1s)$ . .

Ces deux états sont les plus bas de leurs groupes de symétrie respectifs et peuvent donc être calculés avec une grande précision par les méthodes usuelles de la physique moléculaire ,en incluant dans la base d'orbitales évidemment plus d'O.M que les deux O.M $\sigma_g 1s$ et $\sigma_u 1s$ précédentes, et en utilisant par exemple le principe variationnel.

Le calcul de l'énergie potentielle de l'état $^1\sum_g^+$ a été effectué par Fraga et Ransil et celui de l'état $^3\sum_u^+$ par J.C Browne.

Ces deux potentiels restent sensiblement confondus avec le simple potentiel de répulsion coulombienne des deux ions H_e^+ tant que la distance internucléaire est supérieure à 8 u.a .Le potentiel $^1\sum_g^+$ présente une bosse à 2,1u.a puis un puits de minimum à 1,3u.a , du à ce que l'énergie de liaison des électrons augmente très rapidement , et plus vite que n'augmente 1/R , quand les deux orbitales "1s" commencent à se recouvrir. (Figure B. 8) .

Pour obtenir un état de l'ion (H_{e2}^+) d'une symétrie donnée , disons $^2\sum_g^+$,on ajoutera soit un électron "externe" de symétrie $\sigma_g nl$ au coeur $^1\sum_g^+$, soit un électron "externe" de symétrie $\sigma_u nl$ au coeur $^3\sum_u^+$. On a ainsi les deux états $^2\sum_g^+$ issus de la même configuration atomique $H_e^+ + H_e(1snl)$, l'un associé à un atome d'hélium dans un état triplet , l'autre à un atome d'hélium dans un état singlet.

Or , seul le coeur $^3\sum_u^+$ peut , quand on lui ajoute un électron externe, donner naissance à un état moléculaire quadruplet; par ailleurs , seul un atome d'hélium dans un état triplet peut , quand on le rapproche de l'ion H_e^+ , donner naissance à un état quadruplet. On attribuera donc l'état moléculaire constitué par un coeur $^3\sum_u^+$ et un électron externe $\sigma_u nl$ à l'état atomes-séparés où l'hélium est dans un état triplet et l'état constitué par un coeur $^1\sum_g^+$ avec un électron externe $\sigma_g nl$ à l'état atomes-séparés où l'hélium est dans un état singlet.

Ces états seront notés : $^2\sum_g(n_u l_u \sigma_g)$ et $^2\sum_g(n_u l_u \sigma_u)$

Par exemple , l'état $^2\sum_g(3s\sigma_g)$ est l'état de coeur $^1\sum_g^+$ issu de $H_e^+(1s) + H_e(1s3s)3^1S$

l'état $^2\sum_g(4p\sigma_u)$ est l'état de coeur $^3\sum_u^+$ issu de $H_e^+(1s) + H_e(1s3s)3^3S$

Un état triplet atomique est toujours plus lié que l'état singlet atomique associé à la même configuration .Au contraire , à l'atome-uni , l'état $^2\sum_g(n_u l_u \sigma_u)$ représenté par la configuration $1s\sigma_g 2p\sigma_u n_u l_u \sigma_u$, est moins lié que l'état $^2\sum_g(n_u l_u \sigma_g)$. Il en résulte que les deux états $^2\sum_g$ issus de la même configuration atomique à l'infini se croisent à distance finie (à 7,5 u.a dans l'exemple choisi), distance d'autant plus grande que n et l sont plus grands. Au voisinage de ces croisements , les courbes de potentiel sont presque parallèles et par ailleurs, les principales configurations qui représentent ces états diffèrent par deux O.M. Par suite ils sont très faiblement couplés. Ces croisements sont plus imputables au modèle qu'à un phénomène d'origine physique; si l'on se réfère aux expressions (α)(p.833), il apparaît que chacune des deux fonctions f et g, respectivement de coeur $^3\sum_u^+$ et $^1\sum_g^+$,entre dans l'expression des produits de dissociation avec un atome d'hélium aussi bien dans un état singlet que triplet. Le modèle revient à prendre pour fonction approchée d'ordre zéro les fonctions f et g et si on diagonalisait l'hamiltonien électronique , on obtiendrait pour fonction d'onde une des fonctions du type (α) .

On peut néanmoins noter que ces croisements sont liés à des polarisabilités des états atomiques singlets plus grandes que celles des états triplets (Pour un potentiel de polarisation en $-\alpha/2R^4$, $\alpha(2^3S)=316$, $\alpha(2^3P=416)$, $\alpha(2^1S)=802$, $\alpha(2^1P)=945$)(OLSON-SMITH 1973). Ce type de croisement à grande distance du à des différences de polarisabilité peut aussi intervenir dans les processus d'échange de charge asymétriques.

L'énergie de l'électron externe.

L'électron externe est d'abord soumis à l'interaction directe , coulombienne, des autres particules chargées du système , les deux électrons internes et les deux noyaux ,et aussi à l'interaction d'échange due à ce qu'il est indiscernable des deux électrons internes, interaction qui est traduite par la différence entre les valeurs propres de l'équation de Schrödinger obtenues avec des fonctions d'onde symétrisées ou non par rapport aux trois électrons du système. Mais surtout , quand la distance internucléaire est finie , l'électron possède une énergie supplémentaire liée à la possibilité qui lui est offerte de changer de centre. De plus ici , les deux centres H_e^+ sont identiques et l'électron a donc les mêmes niveaux d'énergie dans le champ de chaque centre. L'identité des centres conduit à la séparation de chaque niveau atomique en deux niveaux "g" et "u"; si les centres ne sont pas identiques, c'est le recouvrement de certaines orbitales centrées sur A^+ avec des orbitales d'énergie voisine centrées sur B^+ qui crée l'essentiel de la variation de l'énergie en fonction de R et dans le cas où les deux centres ont la même charge globale , quoique de structuresdifférentes ,certains couples de niveaux quasi-dégénérés à l'infini, l'un appartenant à A , l'autre à B ,se coupleront à grande distance internucléaire, l'électron perdant son caractère d'appartenance à A ou B au profit d'un caractère "quasiment-u" ou "quasiment-g",les différences d'énergies dues à la pénétration de couches internes différentes devenant minimes en regard de la variation d'énergie avec R d'un électron oscillant entre deux centres de même charge.

a) Energie d'échange entre deux centres.

Elle ne dépend pas de la structure du centre mais seulement de sa charge; ici les centres sont identiques et de charge un et l'énergie d'échange est donc celle du système H_2^+ :

$$E_{ech}(R) = E^{él}(H_2^+ ; \text{en R}) - E^{él}(H_2^+ ; \text{à l'infini.})$$

Cette énergie peut être calculée exactement , l'équation de Schrödinger d'un système à un électron étant résolvable.

b) Energie d'interaction électron externe - coeur .

Le centre de charge est en fait un ion H_e^+ et le noyau H_e^{++} n'est pas parfaitement écranté. A l'infini , c'est ce défaut d'écran qui crée les écarts entre les énergies de liaison d'un électron (n = 3 par exemple) dans le champ de H^+ et de ce même électron n_s=3 dans le champ de H_e^+. Les niveaux d'énergie d'un électron dont la trajectoire serait voisine d'un cercle (cas des électrons p ou d),et qui donc ne pénètre pratiquement pas dans la couche interne 1s , sont très voisins du niveau de même n de l'atome H (L'energie de liaison de l'électron n = 3 de H est -1,511 eV alors que l'énergie de liaison de l'électron externe de H_e dans l'état 3^1P est -1,500 eV et dans l'état 3^1D :-1,513 eV). Au contraire , les niveaux d'énergie d'un électron dont la trajectoire classique serait une ellipse très aplatie (Cas des électrons s)de foyer H_e^{++}sont nettement différents de ceux de l'électron de H (L'énergie de liaison de l'électron 3s de H_e dans l'état 3^1S de fonction d'onde spatiale symétrique est -1,667 eV et dans l'état 3^3S de fonction d'onde spatiale antisymétrique: -1,869 eV.)

On tient compte de l'interaction électron externe - coeur en ajoutant l'énergie d'échange $E_{ech}(R)$ à l'énergie de liaison du système $H_e^+(1s)+H_e(1sn_s l_s)n_s^{1,3}L$ à l'infini , ce qui revient à faire un "fitting"indépendant de R et tel que l'énergie potentielle soit exacte à l'infini (Les énergies de liaison à l'infini sont tirées des tables de C.E. MOORE .). Ceci suppose que la pénétration de l'électron externe dans la couche interne 1s est très peu modifiée lors de la diminution de la distance internucléaire et donc que la différence entre les énergies de liaison de l'électron externe dans le champ du coeur H_2^{++} et dans le champ du coeur H_{e2}^{++} est celle qui existe à l'infini. Tant que la distance internucléaire est suffisante pour que les nuages électroniques 1s ne se recouvrent pas($R \geqslant 4$ u.a, cette valeur de R étant telle que la différence entre les énergies de liaison des deux coeurs et l'énergie

de répulsion coulombienne 1/R de deux centres ponctuels de charge un soit inférieure à 10^{-2}u.a),la pénétration de l'électron externe est la même sur chacun des centres et égale à celle qui existe à l'infini. Quand les deux nuages électroniques "1s"commencent à se recouvrir , alors si l'électron externe les pénètre, il verra une charge quatre($H_e^{++} + H_e^{++}$)à un instant donné au lieu de voir deux fois la charge deux (H_e^{++}) à deux instants différents et il en résultera une énergie de liaison plus forte que celle prévue par le modèle. Ce seront les électrons externes de nombre quantique azimutal $\ell_u = 0$ au voisinage de l'atome-uni qui seront les plus affectés par cet effet ; par le jeu des diagrammes de corrélation, les électrons s en R=O correspondent aux électrons s à l'infini et les courbes de potentiel $^2\Sigma_g^+$ au voisinage de R=O (figure B. 9)seront notées 2^1S , 3^1S , ... sous-entendant que l'électron externe est un électron 2s , 3s ,... en R=O comme pour R = ∞ .

Il s'avère donc nécessaire de corriger les états ayant une orbitale externe s quand la distance internucléaire devient inférieure à 3 ou 4 u.a . Nous avons choisi la correction la plus simple :

$$\Delta E(R) = -\Delta E(O).\frac{(R - R_o)^2}{R_o^2} \quad \text{si } R < R_o$$

où R_o = 3 u.a et où $\Delta E(O)$ est l'écart entre l'énergie obtenue par le modèle et l'énergie tirée des tables de C.E. MOORE pour les niveaux de $B_e^+(1s^2 n_u l_u)$. Cette correction quadratique en R n'introduit pas de discontinuité pour l'énergie potentielle en $R = R_o$. Une correction plus précise consisterait à prendre deux lois paraboliques de courbures opposées ,se raccordant en $R'_o < R_o$, de sorte que la dérivée de l'énergie électronique en R=O soit nulle.

En ce qui concerne les niveaux $^2\Sigma_g^+$ ($np\sigma_g$,$nd\sigma_g$,...) , $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$, $^2\Delta_g$, ... cette correction n'est pas nécessaire , l'énergie calculée en R = O à partir du modèle et l'énergie réelle des niveaux de B_e^+ différant de moins de 5/100èm d'électron-volt (0,0362 eV pour $^2\Sigma_g(3d\sigma_g)$ corrélé à $H_e(2^1P)$.)

D'après ce qui précède , l'équation des courbes de potentiel est , en prenant pour origine des énergies l'énergie de l'état fondamental à l'infini ($H_e^+(1s)$ + $H_e(1s^2)1^1S$) :

$$U^d(R) = E_{coeur} + E_{ech} + E_{R=\infty}\ (\text{niveau } n_s{}^{1,3}L) - E_{R=\infty}\ (\text{niveau } n_s \text{ de H})$$
$$- E_{R=\infty}\ (H_e^+(1s) + H_e(1s^2)) + \Delta E(R)$$

où E_{coeur} contient la répulsion nucléaire (en 4/R) et tend pour les grandes valeurs de R (en pratique pour R > 10 u.a) vers (1/R - 4 u.a) où - 4u.a est l'énergie de liaison des électrons 1s pour R = ∞ .

Il est à noter que les fonctions d'onde dont les énergies potentielles précédentes seraient les valeurs propres sont antisymétrisées par rapport aux trois électrons et satisfont ainsi au principe de Pauli (les trois électrons sont indiscernables) . En effet , la fonction d'onde associée à l'énergie du coeur est antisymétrisée par rapport aux deux électrons internes , appelons les 1 et 2 . Puisque l'énergie est l'énergie exacte à l'infini (les niveaux singlets et triplets sont séparés) , la fonction d'onde à l'infini est antisymétrisée par rapport aux deux électrons de H_e , appelons les 1 et 3 . La fonction d'onde étant antisymétrisée par rapport aux couples 1 et 2 , 1 et 3 , elle est antisymétrisée par rapport au couple 2 et 3 :

$$\left.\begin{aligned}\Psi(1,2,3) &= -\Psi(2,1,3)\\ \Psi(1,2,3) &= -\Psi(3,2,1)\end{aligned}\right\} \Rightarrow \Psi(1,2,3) = -\Psi(2,1,3) = +\Psi(2,3,1) = -\Psi(1,3,2)$$

Ce modèle est évidemment d'autant plus valable que le niveau considéré est plus excité et que la distance internucléaire est plus grande . Aussi commencerons nous par construire les courbes de potentiel pour les états les moins excités , ceux qui sont corrélés diabatiquement aux niveaux à l'infini : 2^3S , 2^1S , 2^3P , 2^1P , 3^1S et 3^1P , et plus particulièrement dans la région des courtes distances inter-

FIGURE B. 9.

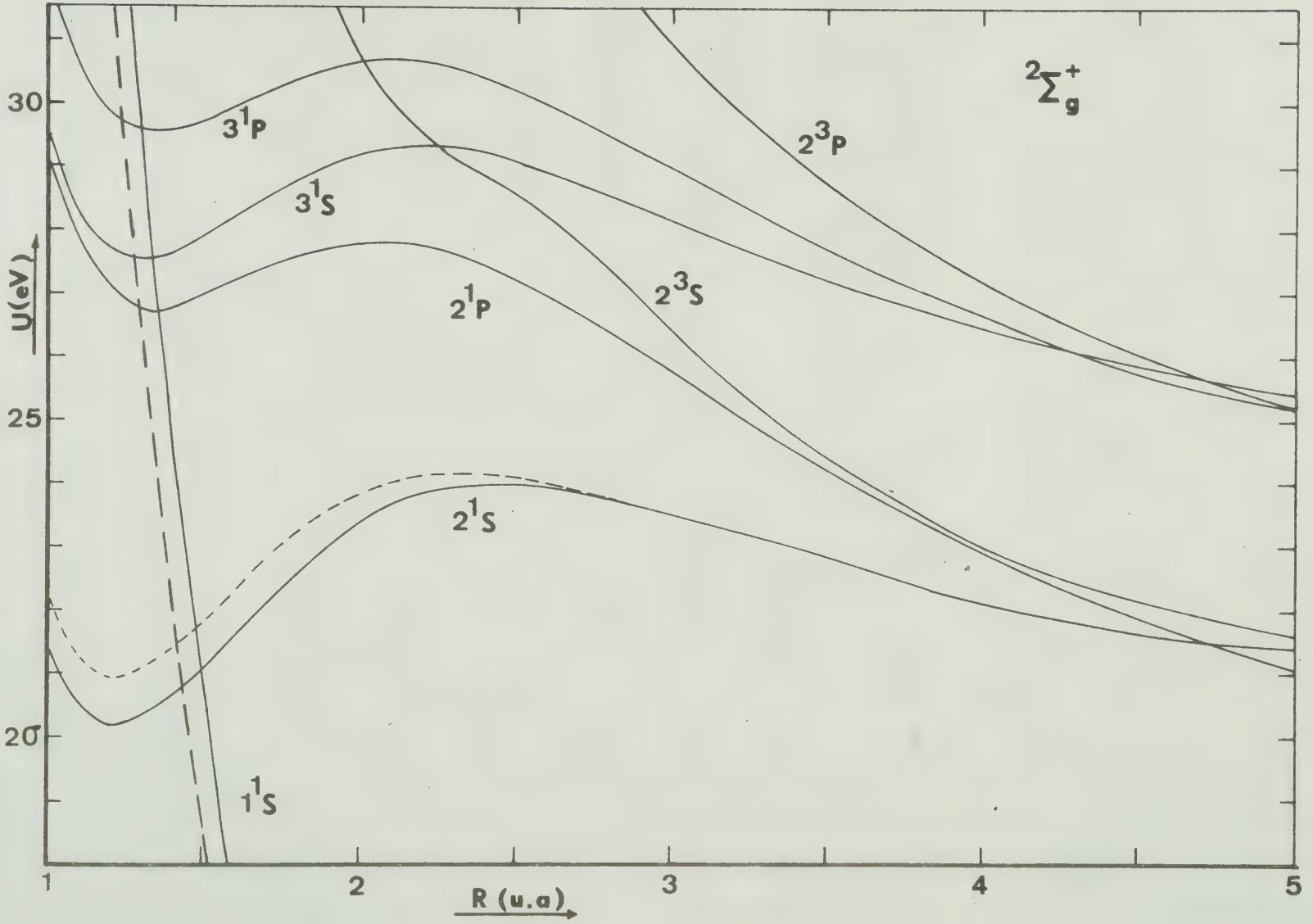
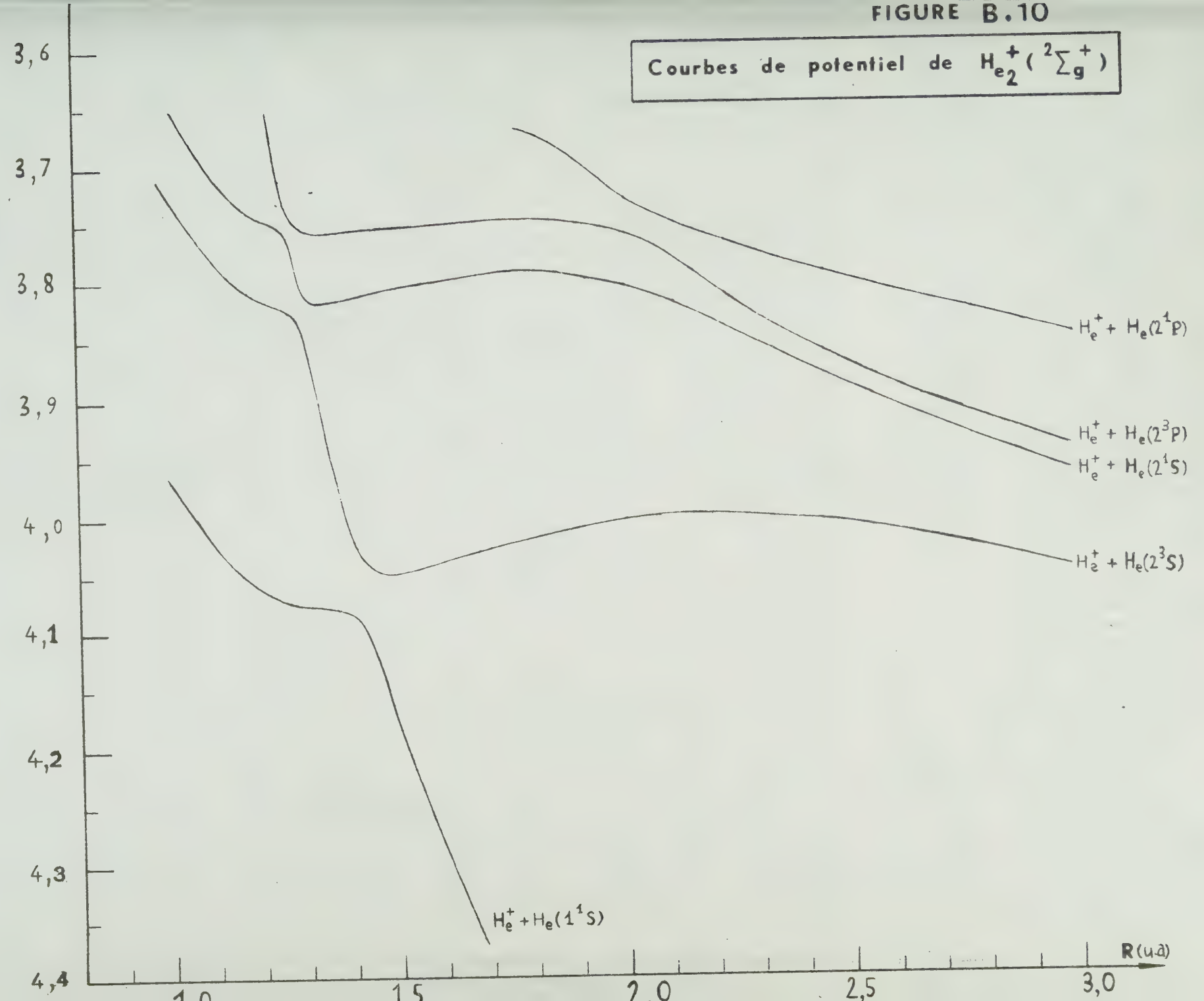


FIGURE B.10


Courbes de potentiel de $H_{e_2}^+ (^2\Sigma_g^+)$
3,6
3,7
3,8
3,9
4,0
4,1
4,2
4,3
4,4
$H_e^+ + H_e(2^1P)$
$H_e^+ + H_e(2^3P)$
$H_e^+ + H_e(2^1S)$
$H_e^+ + H_e(2^3S)$
$H_e^+ + H_e(1^1S)$
R(u.a)
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0

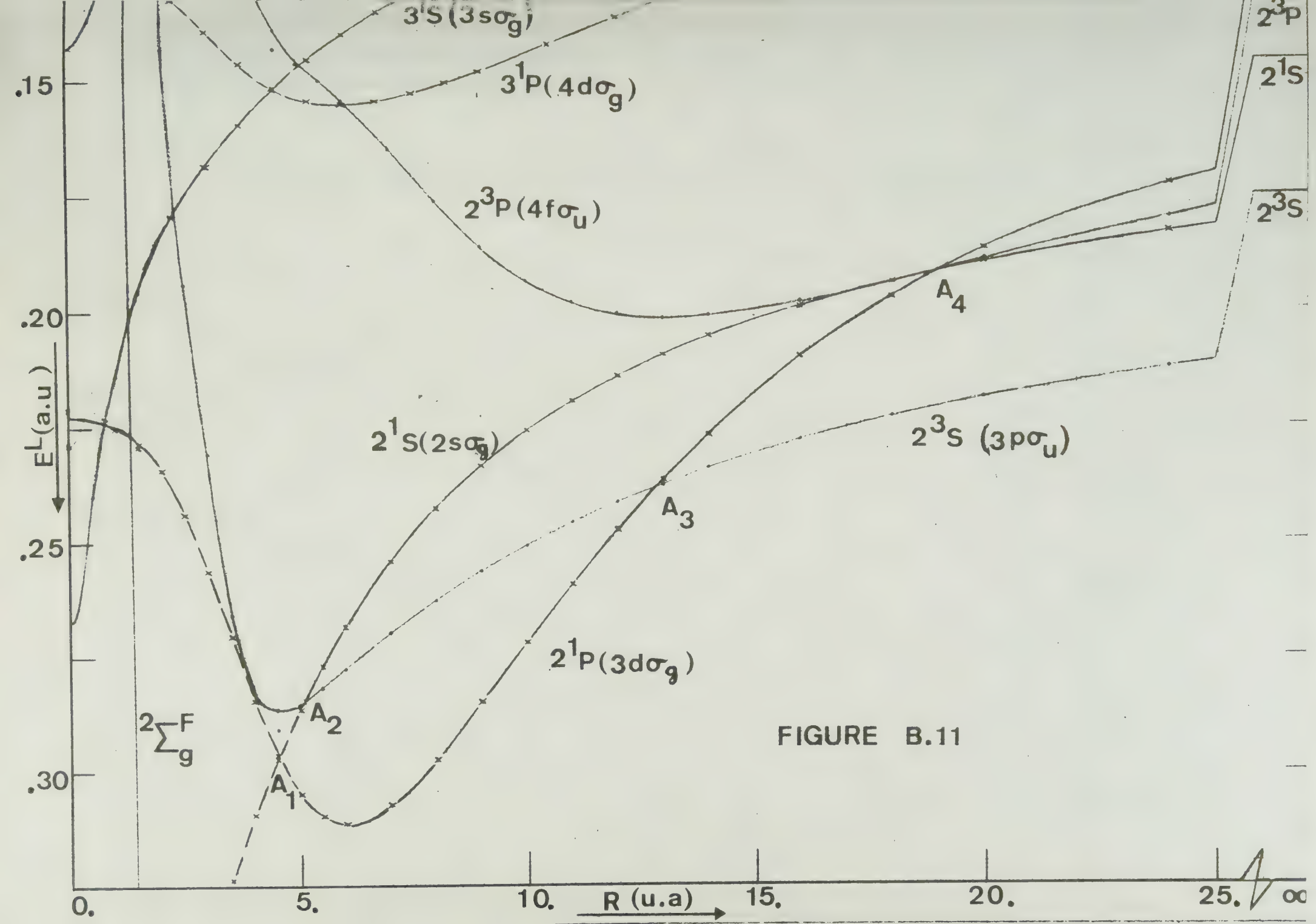

$3^1S(3s\sigma_g)$
$3^1P(4d\sigma_g)$
$2^3P(4f\sigma_u)$
2^3P
2^1S
2^3S
A_4
$2^1S(2s\sigma_g)$
$2^3S\ (3p\sigma_u)$
A_3
$2^1P(3d\sigma_g)$
A_2
A_1
$^2\Sigma_g^F$
.15
.20
.25
.30
E^L(a.u)
0.
5.
10.
15.
20.
25.
∞
R (u.a)

FIGURE B.11

nucléaires , jusqu'à 5 u.a , ce qui constitue le cas d'application du modèle le plus défavorable ; par ailleurs , les quatres premières courbes citées ont été construites entre 1 et 3 u.a à l'aide de méthodes standarts (courbes adiabatiques) par Rosenthal (1969) puis par Bardsley (1971) et on pourra ainsi directement comparer leurs résultats aux nôtres . En fin un certain nombre d'indications sur les courbes de potentiel sont fournies par les expériences de collision et en particulier les valeurs des seuils d'excitation qui devront pouvoir être retrouvées à partir de nos courbes .

Le résultat du calcul est présenté sur la figure B.9 ; les orbitales de l'électron externe et le coeur correspondant sont :

Pour 2^1S , 2^1P , 3^1S , 3^1P : $2s\sigma_g$, $3d\sigma_g$, $3s\sigma_g$, $4d\sigma_g$ avec un coeur $^1\sum_g^+$

Pour 2^3S , 2^3P : $3p\sigma_u$, $4f\sigma_u$ avec un coeur $^3\sum_u^+$.

La courbe en traits pleins de l'état fondamental $^2\sum_g^F$ qui apparait sur cette figure est la courbe diabatique dont l'équation $U^d(R)$ a été obtenue par Olson(1972) par fitting au potentiel calculé ab initio par Gupta et Matsen (1967); la courbe $^2\sum_g^F$ en traits interrompus a été obtenue par Olson en retouchant la courbe précédente en vue d'obtenir un meilleur accord entre les S.E.D d'excitation du niveau $H_e(2^3S)$ théorique et expérimentale .

La figure B.10 représente les courbes de potentiel calculées par Bardsley ; à l'extrème droite de ces courbes, les limites de dissociation adiabatiques des états sont indiquées .

Les principales structures des courbes de Bardsley (existence de bosses entre R = 2 et 2,5 u.a , présence d'un puits de potentiel au voisinage des croisements avec $^2\sum_g^F$, caractéristiques qui ne sont pas présentes dans les courbes calculées par Rosenthal) se retrouvent dans nos courbes . Cette structure était d'ailleurs prévisible d'après la structure du potentiel du coeur $^1\sum_g^+$.

On constate d'abord que les seuils d'excitation sont imposés par les bosses des potentiels excités (à l'effet tunnel près) et non par l'altitude des points de croisement .

La courbe "2^1S" de la figure B.9 tracée en traits interrompus est calculée avec une correction $\Delta E(R)$ n'intervenant que pour $R < R_o = 2$ u.a . L'altitude de la bosse de la courbe non corrigée (24, 15 eV) est alors légèrement inférieure à celle de Bardsley (24, 6 eV).

La courbe "2^1S" en traits pleins est la courbe corrigée à partir de $R_o = 3$ u.a ; l'altitude de la bosse se situe alors à 23,95 eV. Cette valeur est cependant trop élevée en comparaison de la valeur expérimentale (22 , 6 eV) et un effet tunnel ne permet pas d'expliquer cet écart ; en assimilant la bosse à une courbe :

$$U (R - R_b) = \frac{U(R_b)}{ch^2\alpha(R-R_b)}$$, R_b correspond au sommet de la bosse , $U(R_b)$=3eV et α est tel que la largeur de la barrière soit de 2 u.a à 1eV sous le sommet ,le facteur de transmission à travers la barrière est de 1/13 à 0,1 eV sous $U(R_b)$ et de 1/850 à 0,2 eV sous $U(R_b)$.

Le premier croisement entre la courbe $^2\sum_g^F$ en traits interrompus et la courbe "2^1S" en traits pleins à lieu pour R = 1,42 u.a , ce qui est en bon accord avec les valeurs de Bardsley (1,41 u.a) et de Rosenthal (1,39 u.a).

Avant de regarder quels états finaux sont susceptibles d'avoir un seuil imposé par un croisement interne donné , c.a.d d'interprèter les divers seuils expérimentaux (le seuil du n-ième état à l'infini ne donne pas obligatoirement l'altitude du n-ième croisement interne) , nous donnons dans le tableau B.III les altitudes des premiers croisements obtenus par Rosenthal (ses courbes n'ont pas de bosses), les altitudes des premières bosses des courbes de Bardsley et des nôtres et dans la dernière colonne les seuils d'excitation expérimentaux de Dvoretski et Novick (le seuil d'excitation du niveau 2^3S est celui mesuré par D.C Lorents.Ce tableau montre que nos valeurs sont plus voisines des valeurs expérimentales que celles de Bardsley et que les valeurs de Rosenthal sont fortement surestimées.

TABLEAU B.III.- Comparaison des seuils théoriques et expérimentaux

ROSENTHAL	BARDSLEY	NOUS	EXPERIENCE
-3,964u.a = 25,57 eV	24,65 eV	23,95 eV ($2s\sigma_g$), n_s=2	2^3S : 22,6 eV
-3,684u.a = 33,18 eV	30,23 eV	27,82 eV ($3d\sigma_g$), n_s=2	2^3P : 26,6 ±0,78 eV
-3,680u.a = 33,27 eV	31,45 eV	29,33 eV ($3s\sigma_g$), n_s=3	3^3S :28,97 ; 3^1S : 29,33 eV
-3,464u.a = 39,17 eV	-	30,71 eV ($4d\sigma_g$), n_s=3	3^3P :30,25 ; 3^3D : 30,30 eV
			3^1P :31,15 eV
-	-	31,36 eV ($4s\sigma_g$), n_s=4	4^3S :31,18 eV
-	-	32,29 eV ($5s\sigma_g$), n_s=5	5^3S :31,60 eV

La figure B.11 permet de trouver les niveaux de l'hélium qui sont susceptibles d'être excités dès qu'un croisement interne donné est atteint . Cette figure représente l'ensemble des niveaux se dissociant vers n_s=2 et quelques niveaux se dissociant vers n_s=3 entre R=0 et R = 25 u.a et elle peut se déduire de la figure B.9 en retranchant de cette dernière l'énergie du coeur $^1\Sigma_g^+$; l'origine des énergies est donc l'énergie de $H_e^+(1s)+ H_e^+(1s)$ pour R = ∞ et celle de $B_e^+(1s^2)$ pour R = 0 .

Dans notre modèle, les états de coeur $^3\Sigma_u^+$, corrélés aux états triplets à l'infini , ne sont pas directement peuplés par l'état $^2\Sigma_g^F$ qu'ils ne croisent pas ; par contre , ces états croisent des états de coeur $^1\Sigma_g^+$ qui sont eux directement peuplés par $^2\Sigma_g^F$. Il en résulte que le fait d'atteindre un croisement interne donné peut conduire à l'excitation simultanée de plusieurs niveaux de l'hélium.

La première courbe peuplée par $^2\Sigma_g^F$ est celle dénommée "2^1S" sur les figures B.9 ou B.11 ; adiabatiquement , ce premier état excité à courte distance internucléaire est corrélé au premier état excité à l'infini : $H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^3S$. Pour que seul cet état final soit peuplé , il faut que les croisements A_1 et A_3 de la figure B.11 soient évités sinon d'autres niveaux $n_s = 2$ seront peuplés avant même que le deuxième état excité directement par $^2\Sigma_g^F$, l'état "2^1P", ne soit effectivement peuplé à partir de $^2\Sigma_g^F$, c'est à dire avant que l'énergie de collision n'atteigne le sommet de la bosse de "2^1P" : $E_{c.m}$ = 27,82 eV. Dès que l'état "2^1S" est peuplé ($E_{c.m}$ = 23,95 eV) , l'amplitude qui passe la bosse arrive au croisement A_1 avec la courbe "2^1p", situé à 4,55 u.a et d'altitude 22, 5 eV . L'amplitude qui a juste l'énergie du seuil passe donc en ce croisement avec une énergie relative très faible de 1,5 eV ; de plus ce croisement est celui des courbes de potentiel de deux états tels que la différence du nombre de leurs surfaces nodales soit minimum ($3d\sigma_g - 2s\sigma_g$) et c'est ce type de croisement qui est le plus adiabatique (le plus évité). Enfin la différence des pentes ΔF en ce croisement est relativement faible ($4{,}3.10^{-2}$ u.a). L'amplitude qui arrive en A_1 sur "2^1S" passe donc adiabatiquement sur "2^1P"c'est à dire suit le chemin A_1-A_3. En A_3 , situé à 12,9 u.a , la différence des pentes est très faible ($\Delta F = 6.10^{-3}$u.a Compte tenu de la petite valeur de l'énergie relative en A_3 , l'amplitude passe adiabatiquement sur la courbe "2^3S" et aboutit finalement à l'état $H_e^+ + H_e(2^3S)$

Quand l'état "2^1P" est directement peuplé par $^2\Sigma_g^F$ ($E_{c,m}$ = 27,8 eV) , l'amplitude passe adiabatiquement de "2^1P" à "2^1S" en A_1 ; les états qui se croisent en A_2 diffèrent par deux O.M mais la différence des pentes des deux courbes est assez faible ($\Delta F = 1{,}7.10^{-2}$) pour que ces deux états soient couplés . Une partie de l'amplitude suit le chemin $A_2A_3A_4$; le croisement A_4 est un croisement de même nature que A_1 , très adiabatique , et de plus la différence des pentes des deux courbes est très faible (3.10^{-3} u.a) ; par suite cette partie de l'amplitude passe sur "2^1S" et aboutit finalement à $H_e^+ + H_e(2^1S)$. L'autre partie de l'amplitude suit le chemin A_2A_4 et aboutit au niveau final $H_e^+ + H_e(2^3P)$.

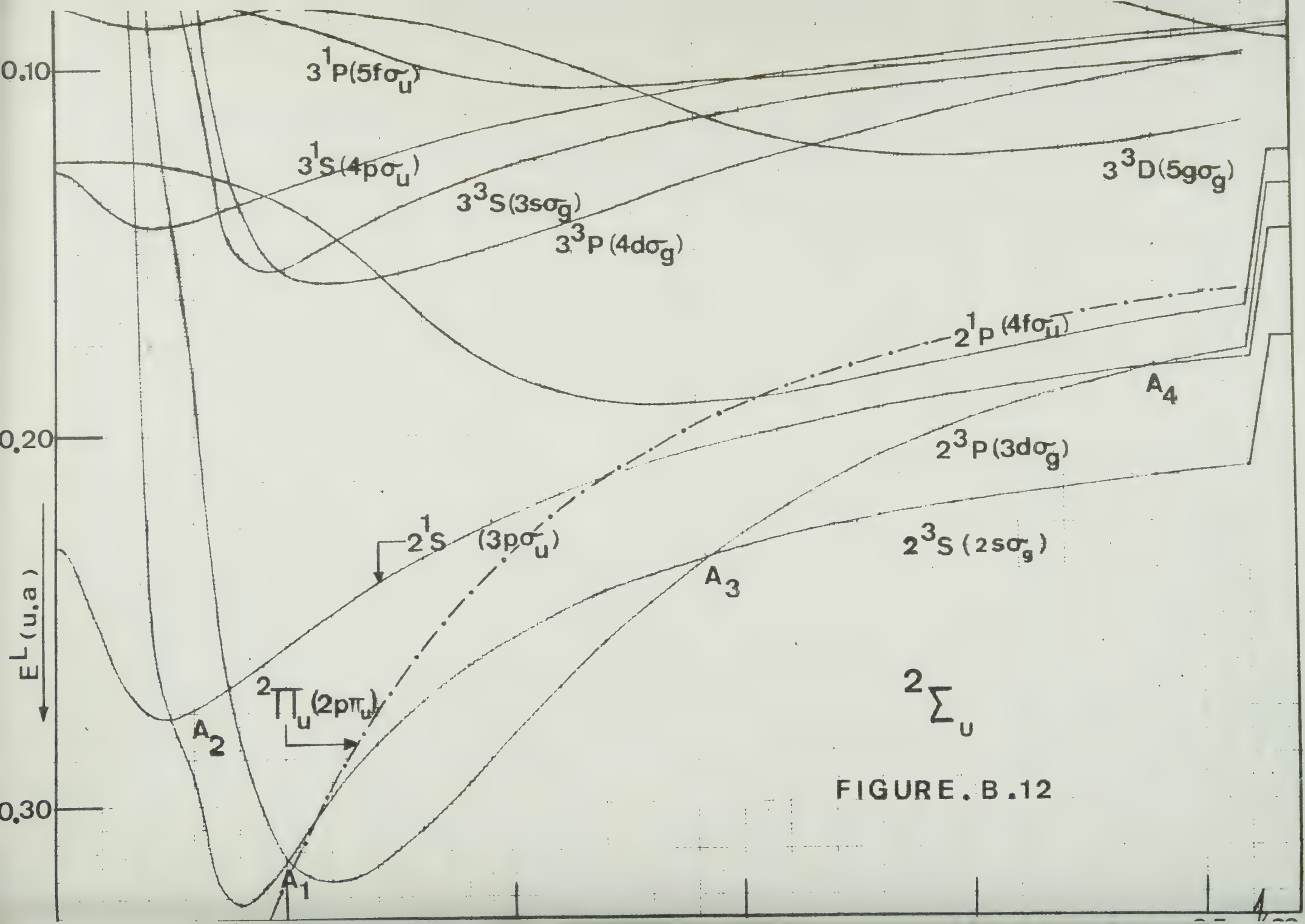

0.10
0.20
0.30
E^L(u.a)
$3^1P(5f\sigma_u)$
$3^1S(4p\sigma_u)$
$3^3S(3s\sigma_g)$
$3^3P(4d\sigma_g)$
$3^3D(5g\sigma_g)$
$2^1P(4f\sigma_u)$
A_4
$2^3P(3d\sigma_g)$
$2^1S(3p\sigma_u)$
$2^3S(2s\sigma_g)$
A_3
$^2\Pi_u(2p\pi_u)$
A_2
A_1
$^2\Sigma_u$

FIGURE . B .12

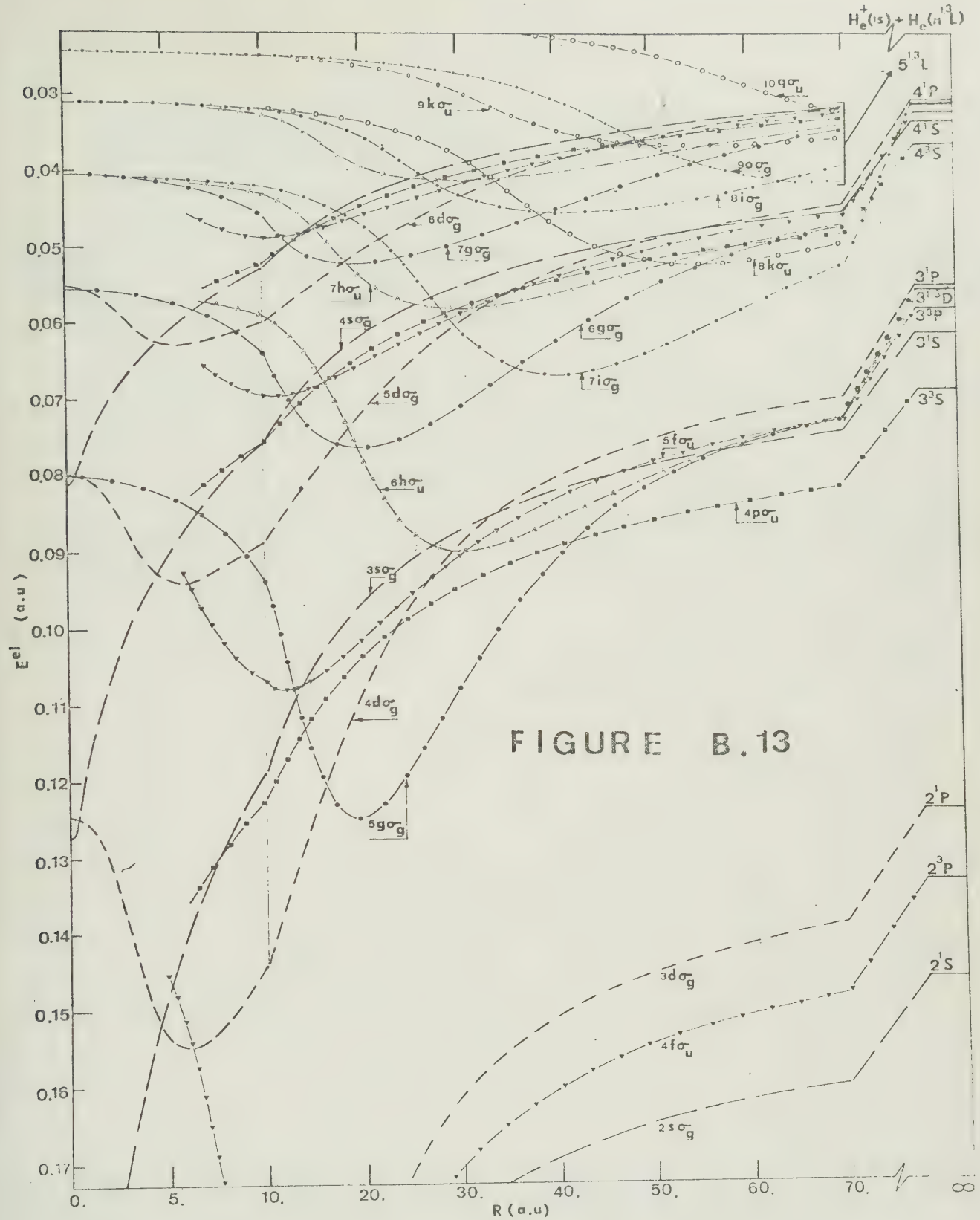
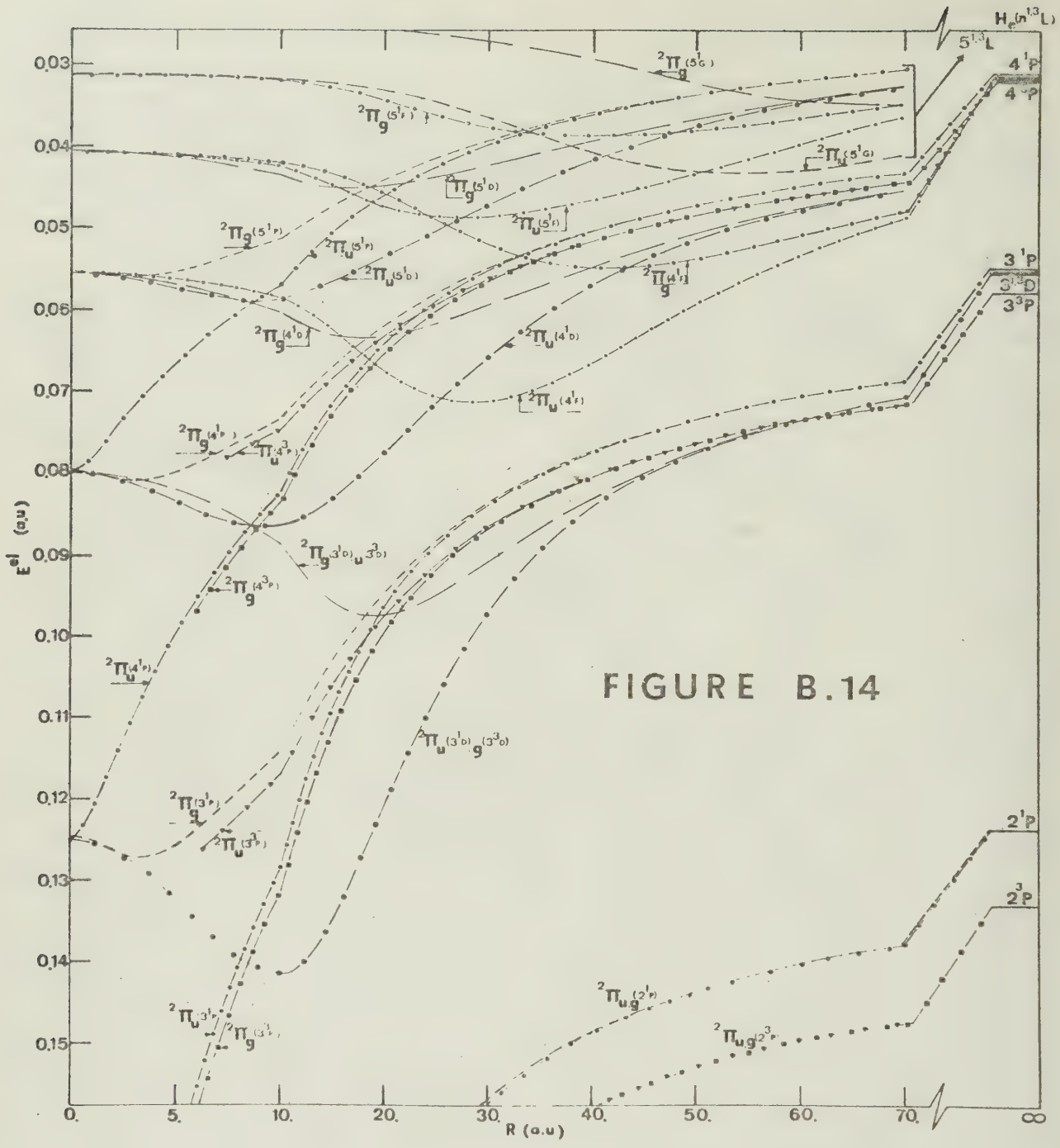


FIGURE B.13

- courbes semi-diabatiques $^2\Sigma_g^+$ de He_2^+. L'énergie E^{el} en ordonnée est l'énergie de liaison de l'électron "externe" (Energie potentielle totale - Energie du coeur $^1\Sigma_g^+$ ou $^3\Sigma_u^+$). Chaque courbe est repérée par le nom de l'orbitale moléculaire de l'électron excité ($nl\sigma_u$ pour un coeur $^3\Sigma_u^+$, $nl\sigma_g$ pour un coeur $^1\Sigma_g^+$).



courbes de potentiel semi-diabatiques du système He_2^+ de symétrie $^2\pi_g$ et $^2\pi_u$. En ordonnée: énergie de liaison de l'électron externe (énergie potentielle - énergie du coeur $^1\Sigma_g^+$ ou $^3\Sigma_u^+$.)

La figure B.12 montre l'analogue de la figure B.11 pour les niveaux $^2\Sigma_u^+$. Ces niveaux peuvent intervenir dans un problème de collision où le canal d'entrée comporte un atome d'hélium dans un état excité , en particulier dans un état métastable :

$$H_e^+(1s) + H_e(1s2s)2^{1,3}S \longrightarrow H_e^+(1s) + H_e(1sn\ell)n^{1,3}L$$

Le canal fondamental $^2\Sigma_u^F$ corrélé à l'état $B_e^+(1s^22p)$ de l'atome-uni ($E^L = 0{,}524$ u.a) est toujours très séparé des autres états de même symétrie et n'intervient pas dans les problèmes d'excitation à basse énergie ; il peut cependant peupler par couplage rotationnel au voisinage de R = 0 l'état $^2\Pi_u$ ($^1\Sigma_g^+, 2p\pi_u$) qui est tracé sur la figure B.12 .

La figure B.13 donne l'ensemble des niveaux $^2\Sigma_g^+$ se dissociant vers les niveaux n_s = 3,4,5 de l'hélium . L'énergie du coeur $^1\Sigma_g^+$ n'y figure pas , pas plus que la différence des énergies des coeurs entre eux : E ($^1\Sigma_g^+$) - E ($^3\Sigma_u^+$) ; c'est pourquoi les niveaux $^2\Sigma_g^+$ ($n\ell\sigma_u$) associés au coeur $^3\Sigma_u^+$ ne sont pas tracés pour R < 5 u.a où les énergies des coeurs diffèrent .

La figure B.14 donne l'analogue de la figure B.13 pour les niveaux $^2\Pi_g$ et $^2\Pi_u$. Cette figure est utile pour faire des prévisions concernant la polarisation du rayonnement de désexcitation des niveaux $n_s{}^{1,3}P$ (chapitre III.§V). On pourrait de même construire les états $^2\Delta_g$, en vue de l'étude de la polarisation du rayonnement émis à partir des niveaux $n_s{}^{1,3}D$.

BIBLIOGRAPHIE (Annexe B.)

M. Barat , W. Lichten .	Phys.Rev.	A 6	211	(1972)
J.N. Bardsley .	Phys.Rev.	A 3	1317	(1971)
D.R. Bates , R.G.H. Reid .	Adv.in atomic and molecular physics	4	13	(1968)
J.C. Browne .	J. Chem.Phys.	42	1428	(1965)
Ø. Burrau .(c.f par ex. Landau et Lifchits § 78)				
P.M Morse ,E.C.G. Stueckelberg .	Phys.Rev.	33	932	(1929)
R.Mc. Carroll , R.D. Piacentini .	J. Phys . B	4	1026	(1971)
S.H. Dworetsky ; R. Novick .	Phys.Rev.Lett.	23	1484	(1969)
S. Fraga , B.J. Ransil .	J. Chem.Phys.	37	1112	(1962)
Landau et Lifchits	Editions Mir Moscou			(1967)
W. Lichten .	Phys.Rev.	164	131	(1967)
W. Lichten .	Phys.Rev.	131	229	(1963)
R.E Olson , F.T Smith .	Phys.Rev.	A 7	1529	(1973)
H. Rosenthal .	Phys.Rev.	A 4	1030	(1971)

- - - - - - -